BIBLIOGRAFÍA BÁSICA COMPAGINADA

QUÍMICA GENERAL PARA INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA

COMISIÓN 2014-02

Profesores: Lic. Miranda Orellano y Dr. Francisco Devescovi

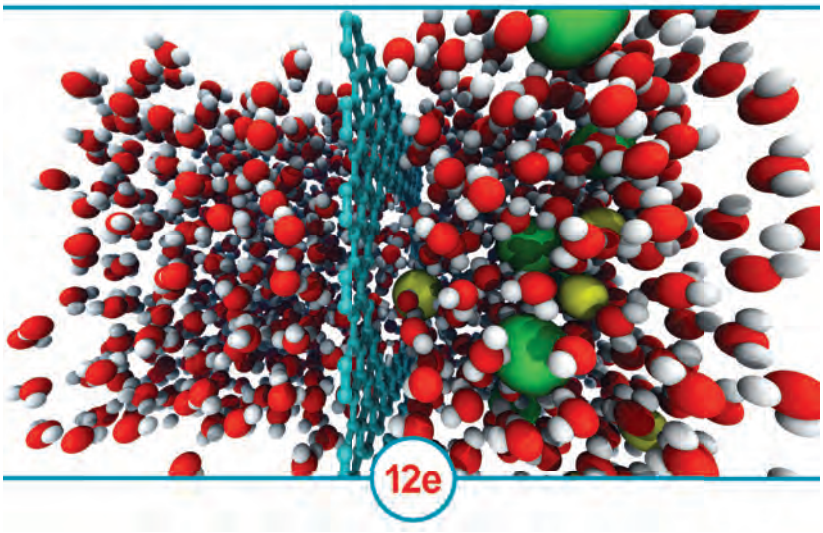
PARTE 2

Unidad 6. Termodinámica y termoquímica - Cinética química - Equilibrio

Unidad 7. Soluciones acuosas

Unidad 8. Tipos de Reacciones Químicas - Redox

QUÍMICA



Raymond Chang

Williams College

Kenneth A. Goldsby

Florida State University

Revisión técnica

Paola Malinalli Hernández Hernández
Universidad Simón Bolívar, México
Universidad Nacional Autónoma de México

Violeta Luz María Bravo Hernández
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México

Jesús Gracia Mora
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Enrique Solís García
Tecnológico de Monterrey, Campus Ciudad de México

Rodolfo Álvarez Manzo
Universidad del Valle de México, Plantel Coyoacán
Universidad La Salle, México

Felipe Córdova Lozano
Universidad de Las Américas,Puebla

Clemente Reza-García
Instituto Politécnico Nacional

Julián A. Yunes
Tecnológico de Monterrey
Campus Puebla

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • MADRID • NUEVA YORK
SAN JUAN • SANTIAGO • SAO PAULO • AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL
NUEVA DELHI • SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TORONTO

Contenido breve

1. Química: El estudio del cambio 1
2. Átomos, moléculas y iones 38
3. Relaciones de masa en las reacciones químicas 75
4. Reacciones en disolución acuosa 118
5. Gases 172
6. Termoquímica 230
7. Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos 274
8. Relaciones periódicas entre los elementos 326
9. Enlace químico I: Conceptos básicos 368
10. Enlace químico II: Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos 412
11. Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos 465
12. Propiedades físicas de las disoluciones 518
13. Cinética química 562
14. Equilibrio químico 621
15. Ácidos y bases 666
16. Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad 720
17. Entropía, energía libre y equilibrio 776
18. Electroquímica 812
19. Química nuclear 862
20. Química en la atmósfera 900
21. Metalurgia y la química de los metales 930
22. Elementos no metálicos y sus compuestos 956
23. Química de los metales de transición y compuestos de coordinación 994
24. Química orgánica 1025
25. Polímeros orgánicos sintéticos y naturales 1058

Apéndice 1 Derivación de los nombres de los elementos 1084

Apéndice 2 Unidades para la constante de los gases 1090

Apéndice 3 Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C 1091

Apéndice 4 Operaciones matemáticas 1096

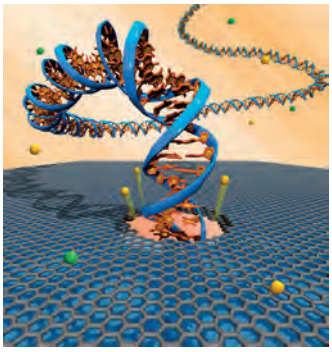
Apéndice 5 Elementos de la tabla periódica 1098

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Contenido

Lista de aplicaciones xxi
Lista de animaciones xxii
Prefacio xxiii
Relevancia de la vida real xxvii
Notas para el estudiante xxx

CAPÍTULO 1 Química: El estudio del cambio 1



1.1 Química: una ciencia para el siglo XXI 2
1.2 Estudio de la química 2
1.3 El método científico 4

QUÍMICA *en Acción*
La investigación del bosón de Higgs 6

1.4 Clasificación de la materia 6
1.5 Los tres estados de la materia 9
1.6 Propiedades físicas y químicas de la materia 10
1.7 Mediciones 12

QUÍMICA *en Acción*
La importancia de las unidades 17

1.8 Manejo de los números 18
1.9 Análisis dimensional en la resolución de problemas 23
1.10 Resolución de problemas del mundo real: información, suposiciones y simplificaciones 27

Ecuaciones clave 28
Resumen de conceptos 29
Términos básicos 29
Preguntas y problemas 29
Interpretación, modelación y estimación 35
Respuestas a los ejercicios de práctica 35

MISTERIOS DE LA *QUÍMICA*
La desaparición de los dinosaurios 36

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO 6 Termoquímica 230

6.1 Naturaleza y tipos de energía 231

6.2 Cambios de energía en las reacciones químicas 232

6.3 Introducción a la termodinámica 234

QUÍMICA *en Acción*
Fabricar nieve e inflar un neumático de bicicleta 240

6.4 Entalpía de las reacciones químicas 240

6.5 Calorimetría 246

QUÍMICA *en Acción*
Células grasas blancas, células grasas marrón y una cura potencial para la obesidad 250

6.6 Entalpía estándar de formación y de reacción 253

QUÍMICA *en Acción*
Cómo se defiende el escarabajo bombardero 256

6.7 Calor de disolución y de dilución 258

Ecuaciones clave 261
Resumen de conceptos 261
Términos básicos 261
Preguntas y problemas 262
Interpretación, modelación y estimación 271
Respuestas a los ejercicios de práctica 271

MISTERIOS DE LA *QUÍMICA*
El neumático explosivo 272

CAPÍTULO 7 Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos 274

7.1 De la física clásica a la teoría cuántica 275

7.2 El efecto fotoeléctrico 279

7.3 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno 282

7.4 La naturaleza dual del electrón 287

QUÍMICA *en Acción*
Láser: la luz esplendorosa 288

7.5 Mecánica cuántica 291

QUÍMICA *en Acción*
Microscopía electrónica 292

7.6 Números cuánticos 295

7.7 Orbitales atómicos 297

7.8 Configuración electrónica 301

7.9 El principio de construcción 308

QUÍMICA *en Acción*
Puntos cuánticos 312

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO 13 Cinética química 562

13.1 La rapidez de una reacción 563
13.2 La ley de rapidez 571
13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo 575

QUÍMICA *en Acción*
Datación con radiocarbono 586

13.4 Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura 588
13.5 Mecanismos de reacción 594
13.6 Catálisis 599

QUÍMICA *en Acción*
Farmacocinética 606

Ecuaciones clave 608
Resumen de conceptos 608
Términos básicos 609
Preguntas y problemas 609
Interpretación, modelación y estimación 620
Respuestas a los ejercicios de práctica 620

CAPÍTULO 14 Equilibrio químico 621

14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio 622
14.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio 625
14.3 Relación entre cinética química y equilibrio químico 637
14.4 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio? 638
14.5 Factores que afectan el equilibrio químico 644

QUÍMICA *en Acción*
La vida a grandes alturas y la producción de hemoglobina 651

QUÍMICA *en Acción*
El proceso Haber 652

Ecuaciones clave 654
Resumen de conceptos 654
Términos básicos 655
Preguntas y problemas 655
Interpretación, modelación y estimación 665
Respuestas a los ejercicios de práctica 665

CAPÍTULO 15 Ácidos y bases 666

15.1 Ácidos y bases de Brønsted 667
15.2 Propiedades ácido-base del agua 668
15.3 El pH: una medida de la acidez 670
15.4 Fuerza de los ácidos y las bases 673
15.5 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido 677
15.6 Bases débiles y la constante de ionización de una base 685
15.7 Relación entre las constantes de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas 687
15.8 Ácidos dipróticos y polipróticos 688
15.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos 692
15.10 Propiedades ácido-base de las sales 696

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO 17 Entropía, energía libre y equilibrio 776

17.1 Las tres leyes de la termodinámica 777
17.2 Procesos espontáneos 777
17.3 Entropía 778
17.4 Segunda ley de la termodinámica 783
17.5 Energía libre de Gibbs 789

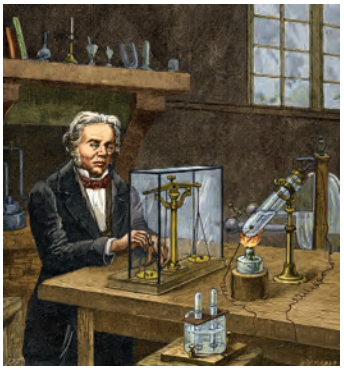
QUÍMICA *en Acción*
La eficiencia de las máquinas térmicas 790

17.6 Energía libre y equilibrio químico 796
17.7 Termodinámica en los sistemas vivos 800

QUÍMICA *en Acción*
La termodinámica de una liga 801

Ecuaciones clave 803
Resumen de conceptos 803
Términos básicos 803
Preguntas y problemas 804
Interpretación, modelación y estimación 811
Respuestas a los ejercicios de práctica 811

CAPÍTULO 18 Electroquímica 812



18.1 Reacciones redox 813
18.2 Celdas galvánicas 816
18.3 Potenciales estándar de reducción 818
18.4 Termodinámica de las reacciones redox 824
18.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda 827
18.6 Baterías 832

QUÍMICA *en Acción*
Energía bacteriana 837

18.7 Corrosión 838
18.8 Electrólisis 841

QUÍMICA *en Acción*
Molestia producida por las amalgamas dentales 846

Ecuaciones clave 848
Resumen de conceptos 848
Términos básicos 849
Preguntas y problemas 849
Interpretación, modelación y estimación 858
Respuestas a los ejercicios de práctica 859

MISTERIOS DE LA *QUÍMICA*
Agua sucia 860

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO

6

Termoquímica

El análisis de las partículas que se forman al quemar metano en una flama se realiza mediante un láser visible.

SUMARIO

6.1 Naturaleza y tipos de energía
6.2 Cambios de energía en las reacciones químicas
6.3 Introducción a la termodinámica
6.4 Entalpía de las reacciones químicas
6.5 Calorimetría
6.6 Entalpía estándar de formación y de reacción
6.7 Calor de disolución y de dilución

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Iniciamos este capítulo con el estudio de la naturaleza y diferentes tipos de energía, los cuales, en principio, son convertibles entre sí. (6.1)
- Después, ampliaremos nuestro vocabulario referente al estudio de la termoquímica, la cual es el estudio del cambio de calor en las reacciones químicas. Observaremos que la vasta mayoría de las reacciones son endotérmicas (absorben calor) o exotérmicas (liberan calor). (6.2)
- Aprenderemos que la termoquímica es una parte de un tema más amplio conocido como primera ley de la termodinámica, la cual está basada en la ley de la conservación de la energía. Veremos que el cambio en la energía interna se puede expresar en términos de cambios en el calor y el trabajo realizado por un sistema. (6.3)
- Conoceremos un nuevo tipo de energía, denominada entalpía, cuyo cambio se aplica a procesos realizados bajo condiciones de presión constante. (6.4)
- Conoceremos las formas para medir el calor en una reacción o calorimetría, y el significado de calor específico y capacidad calorífica, cantidades que se utilizan en el trabajo experimental. (6.5)
- Una vez conocidas las entalpías estándar de formación de reactivos y productos podremos calcular la entalpía de una reacción. Analizaremos formas de determinar estas cantidades, ya sea mediante el método directo a partir de los elementos o mediante el método indirecto, el cual está basado en la ley de Hess de la sumatoria de calor. (6.6)
- Por último, estudiaremos los cambios de calor cuando un soluto se disuelve en un disolvente (calor de disolución) y cuando una disolución se diluye (calor de dilución). (6.7)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Todas las reacciones químicas obedecen a dos leyes fundamentales: la ley de la conservación de la masa y la ley de la conservación de la energía. En el capítulo 3 estudiamos las relaciones de masa entre reactivos y productos; en el presente capítulo analizaremos los cambios energéticos que acompañan a las reacciones químicas.

6.1 Naturaleza y tipos de energía

A pesar de que representa un concepto muy abstracto, "energía" es un término bastante utilizado. Por ejemplo, cuando nos sentimos cansados, solemos decir que no tenemos *energía*; es común que leamos sobre la búsqueda de alternativas a fuentes de *energía* no renovables. A diferencia de la materia, la energía se reconoce por sus efectos. No puede verse, tocarse, olerse o pesarse.

La ***energía*** generalmente se define como *la capacidad para efectuar un trabajo*. En el capítulo 5 definimos trabajo como "fuerza × distancia", pero más adelante veremos que hay otros tipos de trabajo. Todas las formas de energía son capaces de efectuar un trabajo (es decir, ejercer una fuerza a lo largo de una distancia), pero no todas ellas tienen la misma importancia para la química. Por ejemplo, es posible aprovechar la energía contenida en las olas para realizar un trabajo útil, pero es mínima la relación entre la química y las olas. Los químicos definen ***trabajo*** como *el cambio directo de energía que resulta de un proceso*. La energía cinética, energía producida por un objeto en movimiento, es una de las formas de energía que para los químicos tiene gran interés. Otras son la energía radiante, la energía térmica, la energía química y la energía potencial.

En el capítulo 5 se introdujo el concepto de la "energía cinética" (página 202).

La ***energía radiante***, o *energía solar*, *proviene del Sol* y es la principal fuente de energía de la Tierra. La energía solar calienta la atmósfera y la superficie terrestre, estimula el crecimiento de la vegetación a través de un proceso conocido como fotosíntesis, e influye sobre los patrones globales del clima.

La ***energía térmica*** es la *energía asociada al movimiento aleatorio de los átomos y las moléculas*. En general, la energía térmica se calcula a partir de mediciones de temperatura. Cuanto más vigoroso sea el movimiento de los átomos y de las moléculas en una muestra de materia, estará más caliente y su energía térmica será mayor. Sin embargo, es necesario distinguir con claridad entre energía térmica y temperatura. Una taza de café a 70°C tiene mayor temperatura que una tina llena con agua caliente a 40°C, pero en la tina se almacena mucha más energía térmica porque tiene un volumen y una masa mucho mayor que la taza de café, y por lo tanto, más moléculas de agua y mayor movimiento molecular.

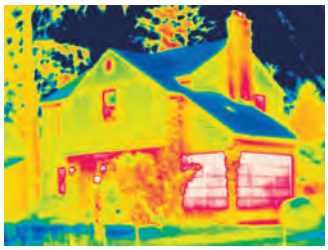
La ***energía química*** es una forma de *energía que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias*; esta cantidad se determina por el tipo y arreglo de los átomos que constituyen cada sustancia. Cuando las sustancias participan en una reacción química, la energía química se libera, almacena o se convierte en otras formas de energía.

La ***energía potencial*** es *la energía disponible en función de la posición de un objeto*. Por ejemplo, debido a su altitud, una piedra en la cima de una colina tiene mayor energía potencial y al caer en el agua salpicará más que una piedra semejante que se encuentre en la parte baja de la colina. La energía química se considera un tipo de energía potencial porque se relaciona con la posición relativa y el arreglo de los átomos en una sustancia determinada.

A medida que el agua cae de la presa, su energía potencial se convierte en energía cinética. Esta energía se utiliza para generar electricidad y se denomina energía hidroeléctrica.

Todas las formas de energía se pueden convertir (al menos en principio) unas en otras. Cuando estamos bajo la luz solar sentimos calor porque en la piel la energía radiante se convierte en energía térmica. Cuando hacemos ejercicio, la energía química almacenada en el cuerpo se utiliza para producir energía cinética. Cuando una pelota empieza a rodar cuesta abajo, su energía potencial se transforma en energía cinética. Sin duda, existen muchos otros ejemplos. Los científicos han concluido que, aun cuando la energía se presenta en diferentes formas interconvertibles entre sí, ésta no se destruye ni se crea. Cuando desaparece una forma de energía debe aparecer otra (de igual magnitud), y viceversa. Este principio se resume en la ***ley de la conservación de la energía***: *la energía total del universo permanece constante.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



Esta foto infrarroja muestra dónde hay fugas de energía (calor) dentro de una casa. Cuanto más rojo sea el color, mayor es la energía que se está perdiendo.

Animación
Flujo de calor

En un proceso, cuando se absorbe o se libera calor, la energía se conserva, pero hay un intercambio de ésta entre el sistema y su entorno.

6.2 Cambios de energía en las reacciones químicas

A menudo los cambios de energía que ocurren durante las reacciones químicas tienen tanto interés práctico como las relaciones de masa estudiadas en el capítulo 3. Por ejemplo, las reacciones de combustión que utilizan combustibles, como el gas natural y el petróleo, se llevan a cabo en la vida diaria más por la energía térmica que liberan que por sus productos, que son agua y dióxido de carbono.

Casi todas las reacciones químicas absorben o producen (liberan) energía, por lo general en forma de calor. Es importante entender la diferencia entre energía térmica y calor. El ***calor*** es *la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas*. Con frecuencia hablamos del "flujo de calor" desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término "calor" por sí mismo implica transferencia de energía, en general hablamos de "calor absorbido" o "calor liberado" para describir los cambios de energía que ocurren durante un proceso. La ***termoquímica*** es el *estudio de los cambios de calor en las reacciones químicas*.

Para analizar los cambios de energía asociados a las reacciones químicas, primero necesitamos definir el ***sistema*** o la *parte específica del universo que nos interesa*. Para los químicos, los sistemas por lo general incluyen las sustancias que están implicadas en los cambios químicos y físicos. Por ejemplo, suponga un experimento de neutralización ácido-base, en el que el sistema es un recipiente que contiene 50 mL de HCl al cual se agregan 50 mL de NaOH. Los ***alrededores*** son *el resto del universo externo al sistema*.

Hay tres tipos de sistemas. Un ***sistema abierto*** *puede intercambiar masa y energía, generalmente en forma de calor, con sus alrededores*. Por ejemplo, imagine un sistema abierto formado por una cantidad de agua en un recipiente abierto, como se muestra en la figura 6.1*a*). Si cerramos el recipiente, como se muestra en la figura 6.1*b*), de tal manera que el vapor de agua no se escape o condense en el recipiente, creamos un ***sistema cerrado***, *el cual permite la transferencia de energía (calor) pero no de masa*. Al colocar el agua en un recipiente totalmente aislado, podemos construir un ***sistema aislado***, que *impide la transferencia de masa o energía*, como se muestra en la figura 6.1*c*).

La combustión de hidrógeno gaseoso con oxígeno es una de las muchas reacciones químicas que liberan una gran cantidad de energía (figura 6.2):

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + \text{energía}$$

En este caso, la mezcla de reacción (las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua) se considera como el *sistema*, y el resto del universo como los *alrededores*. Debido a que la

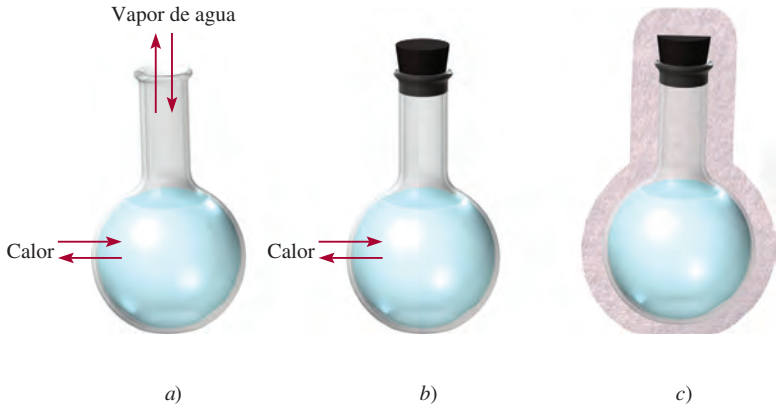


Figura 6.1 *Tres sistemas representados por agua en un recipiente: a) un sistema abierto, el cual permite el intercambio tanto de energía como de masa con los alrededores; b) un sistema cerrado, que permite el intercambio de energía pero no de masa, y c) un sistema aislado, el cual no permite el intercambio de energía ni de masa (aquí el matraz está encerrado por una cubierta al vacío).*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Figura 6.2 *El desastre del Hindenburg. Un espectacular incendio destruyó el Hindenburg, aeronave alemana llena con hidrógeno gaseoso, en Lakehurst, Nueva Jersey, en 1937.*

energía no se crea ni se destruye, cualquier pérdida de energía en el sistema la deben ganar los alrededores. Así, el calor generado por el proceso de combustión se transfiere del sistema a sus alrededores. Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso exotérmico***, que es *cualquier proceso que cede calor*, *es decir*, que *transfiere energía térmica hacia los alrededores*. En la figura 6.3*a*) se muestra el cambio de energía de la combustión del hidrógeno gaseoso.

El prefijo exo- proviene del vocablo griego que significa "fuera"; endo- significa "dentro".

Consideremos ahora otra reacción, la descomposición del óxido de mercurio(II) (HgO) a altas temperaturas:

$$\text{energía} + 2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$$

Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso endotérmico***, en el cual *los alrededores deben suministrar calor al sistema* (es decir, al HgO) [figura 6.3*b*)].

Al calentar el HgO se descompone para producir Hg y O_2.

En la figura 6.3 se puede observar que en las reacciones exotérmicas, la energía total de los productos es menor que la energía total de los reactivos. La diferencia es el calor suministrado por el sistema a los alrededores. En las reacciones endotérmicas ocurre exactamente lo contrario. Aquí, la diferencia entre la energía de los productos y la energía de los reactivos es igual al calor suministrado por los alrededores al sistema.

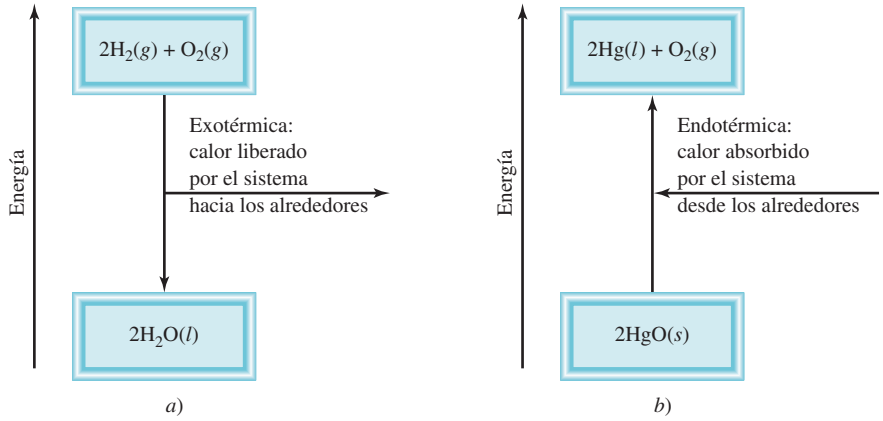


Figura 6.3 *a) Proceso exotérmico. b) Proceso endotérmico. Las partes a) y b) no están dibujadas en la misma escala, es decir, el calor liberado en la formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 no es igual al calor que se absorbe en la descomposición del HgO.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Revisión de conceptos

Clasifique cada uno de los siguientes incisos como sistema abierto, cerrado o aislado.

a) Leche guardada en un termo cerrado.
b) Un estudiante leyendo en su dormitorio.
c) El aire dentro de una pelota de tenis.

6.3 Introducción a la termodinámica

La termoquímica es parte de un amplio tema llamado ***termodinámica***, que es *el estudio científico de la conversión del calor y otras formas de energía*. Las leyes de la termodinámica proporcionan guías útiles para entender la energética y la dirección de los procesos. En esta sección analizaremos la primera ley de la termodinámica, que es particularmente importante para el estudio de la termoquímica. En el capítulo 17 continuaremos con el estudio de la termodinámica.

En la termodinámica examinamos los cambios en el ***estado de un sistema***, que se define por los *valores de todas sus propiedades macroscópicas importantes, por ejemplo, composición, energía, temperatura, presión y volumen*. Se dice que la energía, la presión, el volumen y la temperatura son ***funciones de estado***, es decir, *propiedades determinadas por el estado del sistema, sin importar cómo se haya alcanzado esa condición*. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio de cualquier función de estado depende únicamente del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio.

Los cambios en las funciones de estado no dependen de la trayectoria que los produjo, únicamente del estado inicial y final.

El estado de cierta cantidad de un gas se especifica por su volumen, su presión y su temperatura. Considere un gas a 2 atm, 300 K y 1 L (estado inicial). Ahora suponga que se realiza un proceso a temperatura constante, en donde la presión del gas disminuye a 1 atm. De acuerdo con la ley de Boyle, su volumen debe haber aumentado a 2 L. Entonces, el estado final corresponde a 1 atm, 300 K y 2 L. El cambio de volumen (ΔV) es

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2\text{L} - 1\text{ L} \\ &= 1\text{ L}\end{aligned}$$

La letra griega delta Δ simboliza cambio. Este símbolo en el texto se refiere a final – inicial; es decir, final "menos" inicial.

donde V_i y V_f representan el volumen inicial y final, respectivamente. No importa cómo llegamos al estado final (por ejemplo, la presión del gas puede aumentar al principio y luego disminuir a 1 atm), el cambio del volumen es siempre de 1 L. Por lo tanto, el volumen de un gas es una función de estado. De manera similar podemos demostrar que también la presión y la temperatura son funciones de estado.

Recuerde que un objeto posee energía potencial en virtud de su posición o composición química.

La energía es otra función de estado. Con la energía potencial como ejemplo, encontramos que el aumento neto de la energía potencial gravitacional, cuando se parte de un mismo punto para escalar una montaña, siempre es el mismo, independientemente de la forma como se llegue (figura 6.4).

Primera ley de la termodinámica

La ***primera ley de la termodinámica***, que se basa en la ley de conservación de la energía, establece que la *energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir*.[1] ¿Cómo sabemos que es así? Sería imposible probar la validez de la primera ley de la termodinámica si tuviéramos que determinar el contenido total de energía del universo. Incluso, sería muy difícil determinar el contenido total de energía de 1 g de hie-

[1] Vea la nota al pie de la página 40 (capítulo 2) para un análisis de la relación entre energía y masa en las reacciones químicas.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

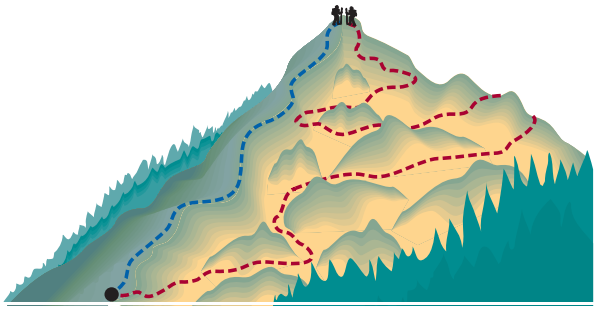


Figura 6.4 *La ganancia de energía potencial gravitacional que se presenta cuando una persona escala de la base a la cima de una montaña es independiente de la ruta que se tome.*

rro. Por fortuna, podemos demostrar la validez de la primera ley midiendo sólo el *cambio* de la energía interna de un sistema entre su *estado inicial* y su *estado final*. El cambio en la energía interna ΔU está dado por

$$\Delta U = U_f - U_i$$

donde U_i y U_f representan la energía interna del sistema en el estado inicial y el estado final, respectivamente.

La energía interna de un sistema tiene dos componentes: energía cinética y energía potencial. El componente de energía cinética consiste en los diversos tipos de movimiento molecular y en el movimiento de los electrones dentro de las moléculas. La energía potencial está determinada por las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos, por las fuerzas de repulsión que existen entre los electrones y entre los núcleos de moléculas individuales, así como por la interacción entre las moléculas. Es imposible medir con exactitud todas estas contribuciones, de manera que no podemos calcular con certeza la energía total de un sistema. Por otra parte, sí podemos determinar en forma experimental los cambios de energía.

Considere la reacción entre 1 mol de azufre y 1 mol de oxígeno gaseoso para producir 1 mol de dióxido de azufre:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Azufre que se quema en el aire para formar SO_2.

En este caso, el sistema se compone de las moléculas de los reactivos S y O_2 (estado inicial), así como de las moléculas del producto SO_2 (estado final). Aunque no conocemos el contenido de energía interna de las moléculas de los reactivos ni de las moléculas del producto, podemos medir con exactitud el *cambio* en el contenido de energía ΔU, dado por

$$\begin{aligned}\Delta U &= U(\text{producto}) - U(\text{reactivos}) \\ &= \text{contenido de energía de 1 mol } SO_2(g) - \text{contenido de energía de} \\ &\quad [1 \text{ mol } S(s) + 1 \text{ mol } O_2(g)]\end{aligned}$$

Esta reacción desprende calor. Por lo tanto, la energía del producto es menor que la de los reactivos, y ΔU es negativo.

Si la liberación de calor en la reacción anterior significa que una parte de la energía química contenida en las moléculas se convierte en energía térmica, concluimos que la transferencia de energía desde el sistema a los alrededores no cambia la energía total del universo. Es decir, la suma de los cambios de energía debe ser igual a cero:

$$\Delta U_{sist} + \Delta U_{alred} = 0$$

o

$$\Delta U_{sist} = -\Delta U_{alred}$$

donde los subíndices "sist" y "alred" se refieren al sistema y los alrededores, respectivamente. Así, si un sistema experimenta un cambio de energía ΔU_{sist}, el resto del universo,

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

o los alrededores, deben experimentar un cambio de energía de igual magnitud pero de signo opuesto ($-\Delta U_{alred}$); la energía ganada en algún lugar se debe haber perdido en algún otro sitio. Además, debido a que la energía puede cambiar de una forma a otra, la energía perdida por un sistema puede haberla ganado otro sistema en una forma diferente. Por ejemplo, la energía que se pierde por la combustión del petróleo en una planta de energía puede llegar a las casas en forma de energía eléctrica, calor, luz, entre otras.

En química, generalmente estudiamos los cambios asociados al sistema (como un matraz con reactivos y productos) y no a los alrededores. Por lo tanto, una forma más útil para la primera ley es

Utilizamos letras minúsculas (como *w* y *q*) para representar cantidades termodinámicas que no son funciones de estado.

$$\Delta U = q + w \tag{6.1}$$

Por convenio, algunas veces omitimos la palabra "interna" cuando analizamos la energía de un sistema.

(Omitimos el subíndice "sist" para simplificar la expresión.) La ecuación (6.1) establece que el cambio en la energía interna ΔU de un sistema es la suma del intercambio de calor q entre el sistema y los alrededores y el trabajo w realizado sobre (o por) el sistema. El convenio de signos para q y w es el siguiente: q es positivo para un proceso endotérmico y negativo para un proceso exotérmico, y w es positivo para el trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema, y negativo para el trabajo ejecutado por el sistema sobre los alrededores. Podemos pensar en la primera ley de la termodinámica como un balance de energía, de manera muy similar al balance financiero de dinero guardado en un banco que realiza transacciones de tipo de cambio. Puede sacar o depositar dinero en cualquiera de dos diferentes monedas (igual que el cambio de energía debido al intercambio de calor y el trabajo realizado). No obstante, el valor de la cuenta bancaria depende sólo de la cantidad neta de dinero sobrante después de estas transacciones, no de la moneda que se utilizó.

La ecuación (6.1) quizá parezca abstracta, pero en realidad es muy lógica. Si un sistema pierde calor hacia los alrededores o realiza un trabajo sobre los alrededores, es de esperar que su energía interna disminuya, pues ambos son procesos que consumen energía. Por esta razón, tanto q como w son negativos. Por lo contrario, si se agrega calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre él, entonces la energía interna del sistema aumentaría. En este caso, tanto q como w son positivos. En la tabla 6.1 se resumen los convenios para los signos de q y w.

Trabajo y calor

Ahora estudiaremos la naturaleza del trabajo y del calor con mayor detalle.

Trabajo

Ya hemos visto que el trabajo se define como una fuerza F multiplicada por una distancia d:

$$w = F \times d \tag{6.2}$$

En termodinámica, el trabajo tiene un significado mucho más amplio que incluye trabajo mecánico (por ejemplo, una grúa que levanta una barra de acero), trabajo eléctrico (una

Tabla 6.1 Convenio de signos para trabajo y calor

Proceso	Signo
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	−
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores (proceso endotérmico)	+
Calor absorbido por los alrededores del sistema (proceso exotérmico)	−

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

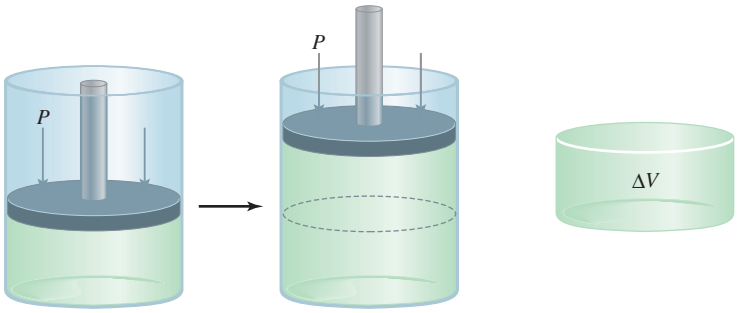


Figura 6.5 *Expansión de un gas contra una presión externa constante (como la presión atmosférica). El gas está en un cilindro cerrado con un pistón móvil y sin peso. El trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$. Debido a que $\Delta V > 0$, el trabajo realizado es una cantidad negativa.*

batería que suministra electrones a la bombilla de una linterna), trabajo de superficie (cuando explota una burbuja de jabón). En esta sección nos enfocaremos al trabajo mecánico; en el capítulo 18 estudiaremos la naturaleza del trabajo eléctrico.

Una manera de ejemplificar el trabajo mecánico se logra mediante el estudio de la expansión o compresión de un gas. Muchos procesos químicos y biológicos implican cambios en el volumen de gases. La inhalación y exhalación de aire implica la expansión y contracción de pequeñas bolsas que se conocen como alveolos pulmonares. Otro ejemplo es el motor de combustión interna de los automóviles. La sucesiva expansión y compresión de los cilindros debido a la combustión de la mezcla de gasolina y aire proporciona energía al vehículo. En la figura 6.5 se muestra un gas en un cilindro cerrado con un pistón móvil que no pesa y no provoca fricción, bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y volumen. Cuando se expande, el gas empuja el pistón hacia arriba en contra de la presión atmosférica externa P, que es constante. El trabajo que realiza el gas sobre los alrededores es

$$w = -P\Delta V \tag{6.3}$$

donde ΔV, el cambio de volumen, está dado por $V_f - V_i$. El signo menos en la ecuación (6.3) se debe al convenio para w. Para la expansión de un gas (trabajo hecho *por* el sistema), $\Delta V > 0$, por lo tanto, $-P\Delta V$ es una cantidad negativa. Para la compresión de un gas (se realiza un trabajo *sobre* el sistema), $\Delta V < 0$ y $-P\Delta V$ es una cantidad positiva.

La ecuación (6.3) se obtuvo al considerar que presión $\times$ volumen se expresa como (fuerza/área) $\times$ volumen; es decir,

$$P \times V = \underbrace{\frac{F}{d^2}}_{\text{presión}} \times \underbrace{d^3}_{\text{volumen}} = F \times d = w$$

donde F es la fuerza de oposición y d tiene dimensiones de longitud, d^2 tiene dimensiones de área y d^3 tiene dimensiones de volumen. Así, el producto de presión por volumen es igual a fuerza por distancia, o trabajo. Observe que para un incremento dado del volumen (es decir, para cierto valor de ΔV), el trabajo realizado depende de la magnitud de la presión de oposición externa P. Si P es cero (es decir, si el gas se expande contra el vacío), el trabajo realizado también debe ser cero. Si P es algo positiva, con un valor diferente de cero, entonces, el trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$.

De acuerdo con la ecuación (6.3), las unidades para el trabajo realizado por o sobre un gas son litros-atmósfera. Para expresar el trabajo realizado en joules, que son unidades más comunes, utilizamos un factor de conversión (vea el apéndice 2).

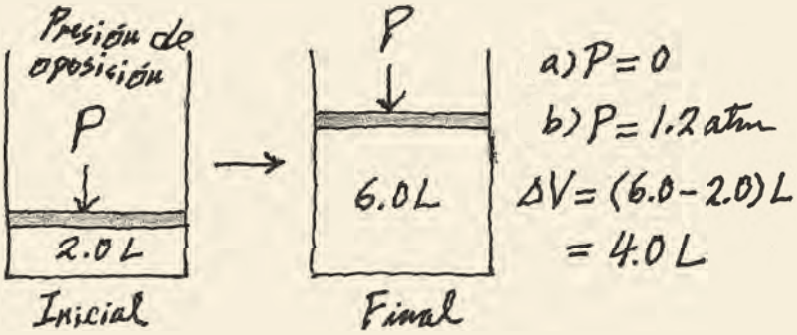
$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 6.1

Cierto gas se expande de un volumen de 2.0 L a 6.0 L a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado por el gas si la expansión ocurre: *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 1.2 atm.

Estrategia En este caso es útil un simple esquema de la situación:



El trabajo realizado durante la expansión de un gas es igual al producto de la presión externa de oposición por el cambio de volumen. ¿Cuál es el factor de conversión entre L · atm y J?

Solución

a) Debido a que la presión externa es cero, no se realiza trabajo durante la expansión

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(0)(6.0 - 2.0)\ \text{L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

b) La presión externa de oposición es de 1.2 atm, así

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1.2\ \text{atm})(6.0 - 2.0)\ \text{L} \\ &= -4.8\ \text{L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

Para convertir las unidades en joules, escribimos

$$\begin{aligned} w &= -4.8\ \text{L} \cdot \text{atm} \times \frac{101.3\ \text{J}}{1\ \text{L} \cdot \text{atm}} \\ &= -4.9 \times 10^2\ \text{J} \end{aligned}$$

Verificación Debido a que se trata de una expansión de gas (el trabajo lo hace el sistema sobre los alrededores), el trabajo realizado tiene un signo negativo.

Problemas similares: 6.15, 6.16.

Ejercicio de práctica Un gas se expande de 264 mL a 971 mL a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado por el gas (en joules) si se expande *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 4.00 atm.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Debido a que la temperatura se mantiene constante, se puede utilizar la ley de Boyle para mostrar que la presión final es la misma en *a*) y en *b*).

En el ejemplo 6.1 se muestra que el trabajo no es una función de estado. A pesar de que el estado inicial y final es el mismo en los incisos *a*) y *b*), la cantidad de trabajo realizado es diferente porque las presiones externas de oposición son distintas. *No podemos* escribir $\Delta w = w_f - w_i$ para un cambio. El trabajo realizado no sólo depende de los estados inicial y final, sino también de cómo se lleva a cabo el proceso.

Calor

El otro componente de la energía interna es el calor, q. Igual que el trabajo, el calor no es una función de estado. Por ejemplo, se necesitan 4 184 J de energía para elevar la temperatura de 100 g de agua de 20°C a 30°C. Esta energía se puede obtener *a*) directamente como energía calorífica mediante un mechero de Bunsen, sin hacer nada al agua; *b*) haciendo trabajo sobre el agua, pero sin añadirle energía calorífica (por ejemplo, batiéndola con un agitador magnético), o *c*) combinando los procedimientos descritos en *a*) y *b*). Esta sencilla ilustración muestra que el calor asociado con determinado proceso, como el trabajo, depende de cómo se lleve a cabo dicho proceso. Es importante observar que sin importar el procedimiento que se utilice, el cambio en energía interna del sistema, ΔU, depende de la suma de $(q + w)$. Si cambiar la ruta del estado inicial al final incrementa el valor de q, entonces esta acción disminuirá el valor de w en la misma cantidad y viceversa, así que ΔU permanece sin cambio.

En resumen, el calor y el trabajo no son funciones de estado porque no son propiedades de un sistema. Se manifiestan sólo durante un proceso (durante un cambio). Así, sus valores dependen de la trayectoria que sigue el proceso y varían de acuerdo con ella.

Ejemplo 6.2

El trabajo realizado cuando se comprime un gas en un cilindro, como el que se muestra en la figura 6.5, es de 462 J. Durante este proceso hay transferencia de calor de 128 J del gas hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía para este proceso.

Estrategia La compresión es el trabajo realizado sobre el gas, así que, ¿cuál es el signo para w? El gas libera calor hacia los alrededores. ¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico? ¿Cuál es el signo de q?

Solución Para calcular el cambio de energía del gas, necesitamos la ecuación (6.1). El trabajo de compresión es positivo y debido a que el gas libera calor, el valor de q es negativo. Por lo tanto, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= -128\ \text{J} + 462\ \text{J} \\ &= 334\ \text{J}\end{aligned}$$

Como resultado, la energía del gas aumenta en 334 J.

Problemas similares: 6.17, 6.18.

Ejercicio de práctica Un gas se expande y realiza un trabajo P-V sobre los alrededores igual a 279 J. Al mismo tiempo, absorbe 216 J de calor de los alrededores. ¿Cuál es el cambio en la energía del sistema?

Revisión de conceptos

Dos gases ideales se colocan en dos recipientes de igual volumen a la misma temperatura y presión. Uno tiene un volumen fijo, pero el otro es un cilindro con un pistón móvil integrado como el que se muestra en la figura 6.5. En un principio, las presiones de gas son iguales a la presión atmosférica externa. Luego, los gases se calientan con un mechero de Bunsen. En estas condiciones, ¿cuáles son los signos q y w para los gases?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

Fabricar nieve e inflar un neumático de bicicleta

Muchos fenómenos en la vida cotidiana se pueden explicar mediante la primera ley de la termodinámica. Aquí analizaremos dos ejemplos interesantes para los amantes de las actividades al aire libre.

Fabricar nieve

Si usted es un ávido esquiador de cuestas descendentes, quizás haya esquiado sobre nieve artificial. ¿De qué manera se puede contar con este material en cantidades suficientes para satisfacer las necesidades de los esquiadores en días sin nieve? El secreto para la fabricación de nieve está en la ecuación $\Delta U = q + w$. Una máquina para fabricar nieve contiene una mezcla de aire comprimido y vapor de agua a 20 atm, aproximadamente. Debido a la gran diferencia de presiones entre el tanque y la presión atmosférica, cuando la mezcla se rocía hacia la atmósfera se expande con tanta rapidez que, a grandes rasgos, no ocurre intercambio alguno de calor entre el sistema (aire y agua) y sus alrededores; es decir, $q = 0$. (En termodinámica, un proceso de este tipo se denomina *proceso adiabático*.) Por lo tanto, escribimos

$$\Delta U = q + w = w$$

Debido a que el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores, w es una cantidad negativa, y se presenta disminución de la energía del sistema.

La energía cinética es parte de la energía total del sistema. En la sección 5.7 estudiamos que la energía cinética promedio de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta [ecuación (5.15)]. Por lo tanto, el cambio en la energía ΔU está dado por

$$\Delta U = C\Delta T$$

donde C es la constante de proporcionalidad. Debido a que el valor de ΔU es negativo, ΔT también debe ser negativo, y este efecto de enfriamiento (o la disminución de la energía cinética de las moléculas de agua) es responsable de la formación de la nieve. Aunque sólo necesitamos agua para formar nieve, la presencia de aire, que también se enfría durante la expansión, ayuda a disminuir la temperatura del vapor de agua.

Inflar un neumático de bicicleta

Si alguna vez ha bombeado aire a un neumático de bicicleta, quizá se haya percatado del efecto de calentamiento en el pivote de la válvula. Este fenómeno también se puede explicar mediante la primera ley de la termodinámica. La acción de bombear comprime el aire al interior de la bomba y del neumático. El proceso es lo suficientemente rápido para que se considere como un proceso de tipo adiabático, de manera que $q = 0$ y $\Delta U = w$. Debido a que el trabajo se realiza sobre el gas en este caso (está siendo comprimido), el valor de w es positivo, y se presenta un incremento de energía. Por lo tanto, la temperatura del sistema también aumenta, de acuerdo con la ecuación

$$\Delta U = C\Delta T$$

Máquina para fabricar nieve en operación.

6.4 Entalpía de las reacciones químicas

El siguiente paso consiste en ver cómo se puede aplicar la primera ley de la termodinámica a procesos desarrollados en condiciones diferentes. En especial, consideraremos dos situaciones que se presentan con mayor frecuencia en el laboratorio: una en la cual el

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

volumen del sistema se mantiene constante y otra en la que la presión aplicada sobre el sistema se mantiene constante.

Si una reacción química se realiza a volumen constante, entonces $\Delta V = 0$ y no resultará trabajo P-V a partir de este cambio. De la ecuación (6.1) se sigue que

Recuerde que $w = -P\Delta V$.

$$\begin{aligned} \Delta U &= q - P\Delta V \\ &= q_v \end{aligned} \tag{6.4}$$

Se agrega el subíndice "v" para recordar que se trata de un proceso a volumen constante. A primera vista, esta ecuación puede parecer extraña, ya que antes se señaló que q no es una función de estado. No obstante, el proceso se realiza en condiciones de volumen constante, por lo que el cambio de calor tiene sólo un valor específico, el cual es igual a ΔU.

Entalpía

Muchas veces, las condiciones de volumen constante no son convenientes y en ocasiones son imposibles de alcanzar. La mayoría de las reacciones ocurre en condiciones de presión constante (por lo general a presión atmosférica). Si dicha reacción produce un incremento neto en el número de moles de un gas, entonces el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores (expansión). Esto se debe al hecho de que para que el gas formado ingrese en la atmósfera, debe actuar contra la presión atmosférica. De manera contraria, si se consumen más moléculas de gas de las que se producen, los alrededores realizan el trabajo sobre el sistema (compresión). Por último, no se realiza trabajo alguno si no hay un cambio neto en el número de moles de los gases de reactivos a productos.

En general, para un proceso a presión constante escribimos.

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \end{aligned}$$

o

$$q_p = \Delta U + P\Delta V \tag{6.5}$$

donde el subíndice "p" denota condiciones a presión constante.

Ahora presentamos una nueva función termodinámica de un sistema llamada ***entalpía*** (***H***), la cual se define por medio de la ecuación

$$H = U + PV \tag{6.6}$$

donde U es la energía interna del sistema y P y V son la presión y el volumen del sistema, respectivamente. Debido a que U y PV tienen unidades de energía, la entalpía también las tiene. Además, U, P y V son funciones de estado, es decir, los cambios en $(U + PV)$ dependen sólo de los estados inicial y final. Por lo tanto, el cambio en H, o ΔH, también depende sólo de los estados inicial y final, es decir, H es una función de estado.

Para cualquier proceso, el cambio de entalpía de acuerdo con la ecuación (6.6) está dado por

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{6.7}$$

Si la presión se mantiene constante, entonces

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{6.8}$$

Si se compara la ecuación (6.8) con la ecuación (6.5), podemos ver que para un proceso a presión constante, $q_p = \Delta H$. Una vez más, aunque q no es una función de estado, el cambio de calor a presión constante es igual a ΔH debido a que la "trayectoria" está definida y en consecuencia puede tener sólo un valor específico.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

En la sección 6.5 analizaremos formas de medir los cambios de calor a volumen y presión constantes.

Ahora tenemos dos cantidades: ΔU y ΔH, que se pueden asociar a una reacción. Si ésta ocurre en condiciones de volumen constante, entonces el cambio de calor, q_v, es igual a ΔU. Por otro lado, cuando la reacción se realiza a presión constante, el cambio de calor, q_p, es igual a ΔH.

Entalpía de las reacciones

Debido a que la mayoría de las reacciones son procesos a presión constante, podemos igualar el cambio de calor en estos casos con el cambio de entalpía. Para cualquier reacción del tipo

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

definimos el cambio en entalpía, denominada la ***entalpía de reacción***, $\Delta \boldsymbol{H_{reac}}$, como *la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos*:

A menudo suprimimos el subíndice "reac" y simplemente escribimos ΔH para cambios de entalpía de las reacciones.

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos}) \tag{6.9}$$

La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH es negativo (es decir, $\Delta H < 0$).

Esta analogía supone que no se sobregirará de su cuenta bancaria. La entalpía de una sustancia no puede ser negativa.

Una analogía del cambio de entalpía es el cambio en el capital de una cuenta bancaria. Suponga que su capital inicial es de 100 dólares. Después de una transacción (de depósito o retiro), el cambio en el capital bancario, ΔX, está dado por

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

en donde X representa el capital bancario. Si deposita 80 dólares en la cuenta, entonces $\Delta X = \$180 - \$100 = \$80$. Esto corresponde a una reacción endotérmica. (El aumento del capital es igual al aumento de la entalpía del sistema.) Por otra parte, un retiro de 60 dólares significa que $\Delta X = \$40 - \$100 = -\$60$. El signo negativo de ΔX significa que ha disminuido el capital. De igual forma, un valor negativo de ΔX significa una disminución de la entalpía del sistema como resultado de un proceso exotérmico. La diferencia entre esta analogía y la ecuación (6.9) radica en que, si bien siempre se conoce el capital bancario exacto, no hay forma de conocer la entalpía individual de productos y reactivos. En la práctica sólo es posible medir la *diferencia* de sus valores.

Ahora aplicaremos la idea de los cambios de entalpía a dos procesos comunes, el primero implica un cambio físico y el segundo, un cambio químico.

Ecuaciones termoquímicas

A 0°C y 1 atm de presión, el hielo se funde para formar agua líquida. Las mediciones han demostrado que por cada mol de hielo que se convierte en agua líquida bajo dichas condiciones, el sistema (hielo) absorbe 6.01 kilojoules (kJ) de energía. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía ΔH. Además, éste es un proceso endotérmico, como es de esperarse para un cambio que absorbe energía como es la fusión del hielo (figura 6.6*a*). Por lo tanto, ΔH es una cantidad positiva. La ecuación para este cambio físico es

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Por simplicidad, usamos la expresión "por mol" en vez de "por mol de reacción" para ΔH en las ecuaciones termoquímicas.

El término "por mol" en la unidad para ΔH significa que éste es el cambio de entalpía *por mol en la reacción (o proceso) como está escrita*, es decir, cuando 1 mol de hielo se convierte en 1 mol de agua líquida.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

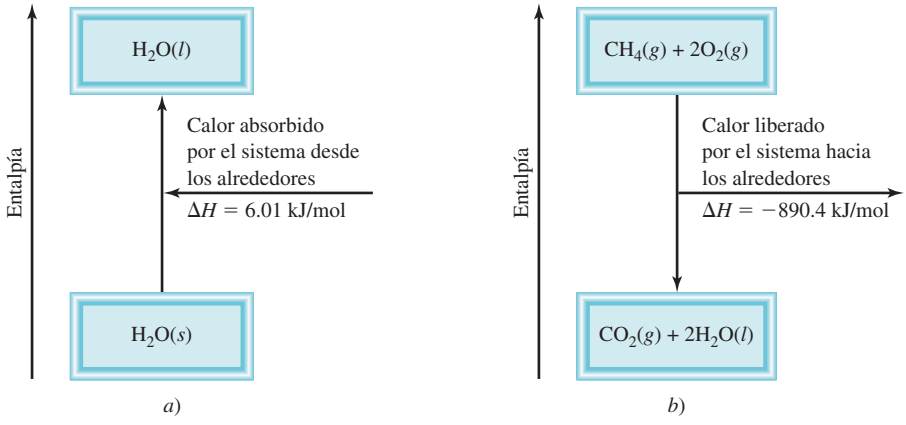


Figura 6.6 *a) La fusión de 1 mol de hielo a 0°C (proceso endotérmico) provoca un incremento en la entalpía del sistema de 6.01 kJ. b) La combustión de 1 mol de metano en oxígeno gaseoso (un proceso exotérmico) da como resultado una disminución de la entalpía del sistema de 890.4 kJ. Las partes a) y b) no están dibujadas a la misma escala.*

Como otro ejemplo, considere la combustión del metano (CH_4), el principal componente del gas natural:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

Por experiencia sabemos que la combustión del gas natural libera calor hacia los alrededores, por lo que se trata de un proceso exotérmico. En condiciones de presión constante este cambio de calor es igual al cambio de entalpía y ΔH debe tener un signo negativo [figura 6.6*b*)]. Una vez más, la unidad "por mol de reacción" para ΔH significa que cuando 1 mol de CH_4 reacciona con dos moles de O_2 para producir 1 mol de CO_2 y 2 moles de H_2O líquida, se liberan 890.4 kJ de energía calorífica a los alrededores. Es importante recordar que el valor ΔH no se refiere a un reactivo o producto en particular. Simplemente significa que el valor mencionado de ΔH se refiere a todas las especies que reaccionan en cantidades molares. Por lo tanto, se pueden crear los siguientes factores de conversión:

$$\frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } O_2} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CO_2} \quad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } H_2O}$$

Expresar ΔH en unidades de kJ/mol (en vez de sólo kJ) se ajusta a la convención estándar; su mérito se observará cuando continuemos en el estudio de la termodinámica en el capítulo 17.

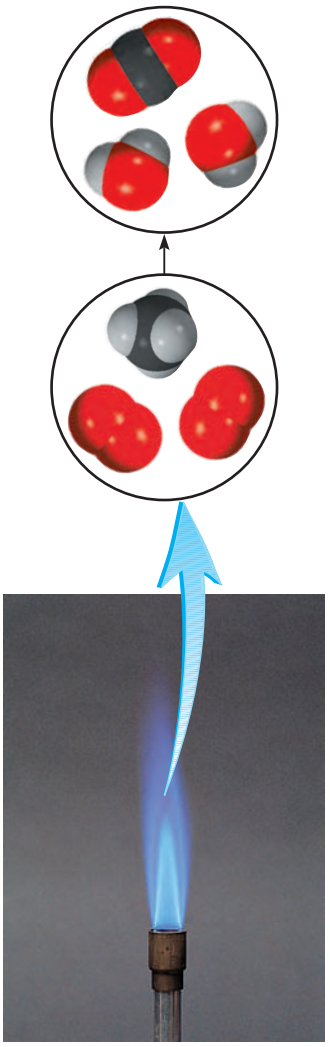
Las ecuaciones que representan la fusión del hielo y la combustión del metano son ejemplos de ***ecuaciones termoquímicas***, que *muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa*. Es esencial especificar una ecuación balanceada cuando se aluda al cambio de entalpía de una reacción. La siguiente guía es de utilidad para escribir e interpretar las ecuaciones termoquímicas:

1. Cuando escribimos ecuaciones termoquímicas, debemos especificar siempre los estados físicos de todos los reactivos y productos, debido a que esto ayuda a determinar los cambios reales de entalpía. Por ejemplo, en la ecuación de la combustión de metano, si mostramos el vapor de agua y no el agua líquida como producto,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802.4 \text{ kJ/mol}$$

el cambio de entalpía sería de -802.4 kJ y no -890.4 kJ debido a que necesitamos 88.0 kJ para convertir 2 moles de agua líquida en vapor de agua; es decir,

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = 88.0 \text{ kJ/mol}$$



Metano gaseoso quemándose en un mechero de Bunsen.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

2. Si multiplicamos ambos lados de una ecuación termoquímica por un factor n, entonces ΔH también debe cambiar por el mismo factor. Regresando a la fusión del hielo

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Si multiplicamos toda la ecuación por 2; es decir, si establecemos $n = 2$, entonces

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 2(6.01 \text{ kJ/mol}) = 12.0 \text{ kJ/mol}$$

3. Cuando invertimos una ecuación, cambiamos los papeles de reactivos y productos. Como consecuencia, la magnitud de ΔH para la ecuación se mantiene igual, pero cambia el signo. Por ejemplo, si una reacción consume energía térmica de sus alrededores (es decir, es endotérmica), entonces la reacción inversa debe liberar energía térmica hacia sus alrededores (es decir, debe ser exotérmica) y la expresión del cambio de entalpía también debe cambiar su signo. Así, al invertir la fusión del hielo y la combustión del metano, las ecuaciones termoquímicas son

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = -6.01 \text{ kJ/mol}$$
$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta H = 890.4 \text{ kJ/mol}$$

y lo que era un proceso endotérmico se convierte en un proceso exotérmico, y viceversa.

Ejemplo 6.3

Dada la ecuación termoquímica

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198.2 \text{ kJ/moles}$$

calcule el calor emitido cuando 87.9 g de SO_2 (masa molar = 64.07 g/mol) se convierte en SO_3.

Estrategia La ecuación termoquímica muestra que por cada 2 moles de SO_2 que reaccionan, se desprenden 198.2 kJ de calor (observe el signo negativo). Por lo tanto, el factor de conversión es

$$\frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } SO_2}$$

¿Cuántos moles de SO_2 hay en 87.9 g de SO_2? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles?

Solución Primero, debemos calcular el número de moles de SO_2 en 87.9 g de compuesto y después hallar el número de kilojoules que produjo la reacción exotérmica. La secuencia de las conversiones es:

gramos de $SO_2 \longrightarrow$ moles de $SO_2 \longrightarrow$ kilojoules de calor generado

Por lo tanto, el cambio de entalpía de esta reacción está dado por

$$\Delta H = 87.9 \text{ g } \cancel{SO_2} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } SO_2}}{64.07 \text{ g } \cancel{SO_2}} \times \frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \text{ } \cancel{\text{moles } SO_2}} = -136 \text{ kJ}$$

y el calor liberado a los alrededores es de 136 kJ.

Recuerde que el ΔH para una reacción puede ser positivo o negativo; pero el calor liberado o absorbido es siempre una cantidad positiva. Las palabras "liberado" y "absorbido" dan la dirección de la transferencia de calor, de modo que no se necesita signo.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Verificación Como 87.9 g es menos que el doble de la masa molar de SO_2 (2 × 64.07 g) como se muestra en la ecuación termoquímica anterior, esperamos que el calor liberado sea menor a 198.2 kJ.

Problema similar: 6.26.

Ejercicio de práctica Calcule el calor emitido cuando se queman 266 g de fósforo blanco (P_4) en aire, de acuerdo con la ecuación

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -3013 \text{ kJ/mol}$$

Comparación entre ΔH y ΔU

¿Qué relación hay entre ΔH y ΔU en un proceso? Para saberlo, podemos considerar la reacción entre el sodio metálico y el agua:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g) \qquad \Delta H = -367.5 \text{ kJ/mol}$$

El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso.

Esta ecuación termoquímica establece que cuando dos moles de sodio reaccionan con un exceso de agua, se desprenden 367.5 kJ de calor. Observe que uno de los productos es hidrógeno gaseoso, el cual debe empujar el aire para ingresar en la atmósfera. En consecuencia, una parte de la energía producida por la reacción se utiliza para realizar el trabajo de empujar un volumen de aire (ΔV) contra la presión atmosférica (P) (figura 6.7). Para calcular el cambio en energía interna reorganizamos la ecuación (6.8) de la siguiente manera:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Si suponemos una temperatura de 25°C e ignoramos el pequeño cambio en el volumen de la disolución, podemos demostrar que el volumen de 1 mol de H_2 gaseoso a 1.0 atm y 298 K es de 24.5 L, de manera que $-P\Delta V = -24.5 \text{ L} \cdot \text{atm}$ o -2.5 kJ. Finalmente,

Recuerde que 1 L · atm = 101.3 J.

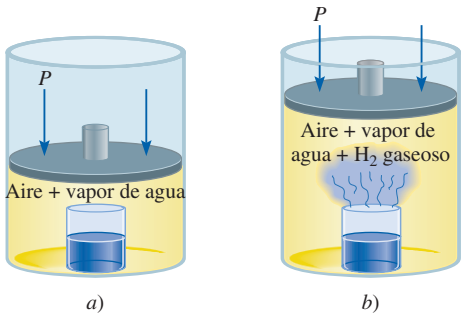
$$\begin{aligned}\Delta U &= -367.5 \text{ kJ/mol} - 2.5 \text{ kJ/mol} \\ &= -370.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Este cálculo muestra que ΔU y ΔH son aproximadamente lo mismo. La razón de que el valor de ΔH sea más pequeño que el de ΔU en magnitud es que una parte de la energía interna liberada se usa para realizar el trabajo de expansión del gas, por lo que se desprende menos calor. Para reacciones que no implican gases, el valor de ΔV por lo general es muy pequeño, de manera que ΔU es prácticamente igual a ΔH.

Para reacciones que no producen un cambio en el número de moles de gases de reactivos a productos [por ejemplo, $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$], $\Delta U = \Delta H$.

Otra forma de calcular el cambio de energía interna de una reacción gaseosa es suponer un comportamiento de gas ideal y temperatura constante. En este caso,

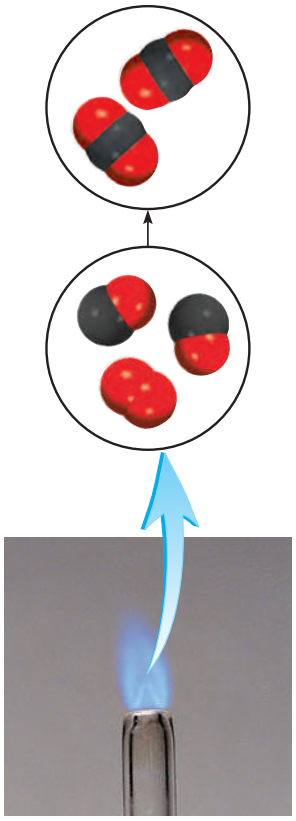
$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) \\ &= \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - RT\Delta n\end{aligned} \qquad (6.10)$$



a) *b)*

Figura 6.7 *a) Vaso de precipitados dentro de un cilindro tapado con un pistón móvil. La presión interior es igual a la presión atmosférica. b) A medida que el sodio metálico reacciona con el agua, el hidrógeno gaseoso generado empuja el pistón hacia arriba (realizando un trabajo sobre los alrededores) hasta que la presión interior de nuevo iguala a la exterior.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



El monóxido de carbono se quema en el aire para formar dióxido de carbono.

Problema similar: 6.27.

donde Δn se define como

Δn = número de moles de productos gaseosos − número de moles de reactivos gaseosos

Ejemplo 6.4

Calcule el cambio en la energía interna cuando 2 moles de CO se convierten en 2 moles de CO_2 a 1 atm y 25°C.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -566.0 \text{ kJ/mol}$$

Estrategia Tenemos la información del cambio de entalpía, ΔH, para la reacción y se nos pide calcular el cambio en la energía interna, ΔU. Por lo tanto, necesitamos la ecuación (6.10). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de los gases? ΔH se da en kilojoules, así ¿qué unidades se deben utilizar para R?

Solución A partir de la ecuación química podemos observar que 3 moles de gases se convierten en 2 moles de gases, de manera que

$$\begin{aligned}\Delta n &= \text{número de moles del producto gaseoso} - \\ &\quad \text{número de moles de los reactivos gaseosos} \\ &= 2 - 3 \\ &= -1\end{aligned}$$

Usando 8.314 J/K · mol para R y $T = 298$ K en la ecuación (6.10), escribimos

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - RT\Delta n \\ &= -566.0 \text{ kJ/mol} - (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right)(298 \text{ K})(-1) \\ &= -563.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificación Si se sabe que el sistema de reactivos gaseosos experimenta una compresión (de 3 a 2 moles), ¿es razonable tener $\Delta H > \Delta U$ en magnitud?

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el valor de ΔU para la formación de 1 mol de CO a 1 atm y 25°C?

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes procesos a presión constante tiene la menor diferencia entre ΔU y ΔH?

a) agua ⟶ vapor de agua
b) agua ⟶ hielo
c) hielo ⟶ vapor de agua

6.5 Calorimetría

En el laboratorio, los cambios de calor de los procesos físicos y químicos se miden con un *calorímetro*, recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. Nuestra discusión acerca de la ***calorimetría***, *la medición de los cambios de calor*, dependerá de la comprensión de los conceptos de "calor específico" y "capacidad calorífica", por lo cual se considerarán en primer término.

Calor específico y capacidad calorífica

El ***calor específico*** **(*s*)** de una sustancia es *la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia*. Sus unidades son J/g · °C. La ***capacidad calorífica*** **(*C*)** de una sustancia es *la cantidad de calor que se*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de determinada cantidad de la sustancia. Sus unidades son J/°C. El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia es

$$C = ms \tag{6.11}$$

donde m es la masa de la sustancia en gramos. Por ejemplo, el calor específico del agua es 4.184 J/g · °C, y la capacidad calorífica de 60.0 g de agua es

$$(60.0\text{ g})(4.184\text{ J/g} \cdot \text{°C}) = 251\text{ J/°C}$$

En la tabla 6.2 se muestra el calor específico de algunas sustancias comunes.

Si conocemos el calor específico y la cantidad de una sustancia, entonces el cambio en la temperatura de la muestra (Δt) indicará la cantidad de calor (q) que se ha absorbido o liberado en un proceso en particular. Las ecuaciones para calcular el cambio de calor están dadas por

$$q = ms\Delta t \tag{6.12}$$

$$q = C\Delta t \tag{6.13}$$

donde Δt es el cambio de la temperatura:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

La convención para el signo de q es igual que para el cambio de entalpía; q es positivo para procesos endotérmicos, y negativo para procesos exotérmicos.

Tabla 6.2

Calor específico de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (grafito)	0.720
C (diamante)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
Pb	0.158
H_2O	4.184
C_2H_5OH (etanol)	2.46

Ejemplo 6.5

Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50°C hasta 74.60°C. Calcule la cantidad de calor (en kilojoules) absorbido por el agua.

Estrategia Conocemos la cantidad de agua y su calor específico. Con esta información y la elevación de la temperatura, podemos calcular la cantidad de calor absorbido (q).

Solución Con la ecuación (6.12) escribimos

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ &= (466\text{ g})(4.184\text{ J/g} \cdot \text{°C})(74.60\text{°C} - 8.50\text{°C}) \\ &= 1.29 \times 10^5\text{ J} \times \frac{1\text{ kJ}}{1\,000\text{ J}} \\ &= 129\text{ kJ} \end{aligned}$$

Verificación Las unidades g y °C se cancelan, y queda la unidad kJ deseada. Debido a que el agua absorbe calor de los alrededores, el signo es positivo.

Ejercicio de práctica Una barra de hierro cuya masa es de 869 g se enfría a partir de 94°C a 5°C. Calcule la cantidad de calor liberada (en kilojoules) por el metal.

Problema similar: 6.33.

Calorimetría a volumen constante

El calor de combustión por lo general se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado *bomba calorimétrica a volumen constante*, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura 6.8. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrede-

El término "volumen constante" se refiere al volumen del recipiente, que no cambia durante la reacción. Observe que el recipiente permanece intacto después de la medición. El término "bomba calorimétrica" denota la naturaleza explosiva de la reacción (en escala pequeña) en presencia de exceso de oxígeno gaseoso.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

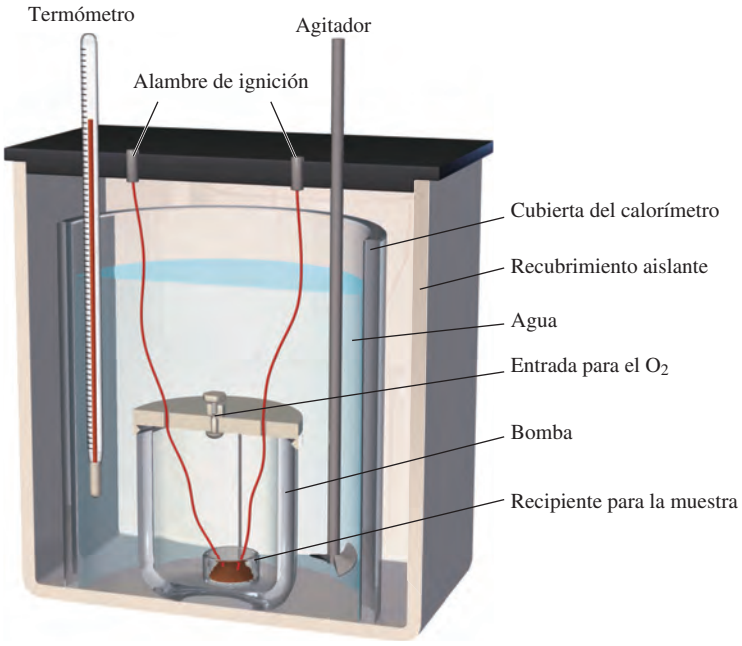


Figura 6.8 *Bomba calorimétrica a volumen constante. El calorímetro se llena con oxígeno gaseoso antes de colocarse en la cubeta. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción se puede determinar con exactitud mediante la medición del incremento en la temperatura en una cantidad conocida del agua circundante.*

dores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, el cambio de calor del sistema (q_{sistema}) debe ser cero y podemos escribir

$$\begin{aligned} q_{\text{sistema}} &= q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{6.14}$$

donde q_{cal} y q_{reac} son los cambios de calor del calorímetro y la reacción, respectivamente. Así,

$$q_{\text{reac}} = -q_{\text{cal}} \tag{6.15}$$

Observe que C_{cal} comprende tanto la bomba como el agua circundante.

Para calcular q_{cal}, necesitamos conocer la capacidad calorífica del calorímetro (C_{cal}) y el aumento en la temperatura, que es

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta t \tag{6.16}$$

La cantidad C_{cal} se calibra mediante la combustión de una sustancia cuyo calor de combustión se conoce con exactitud. Por ejemplo, se sabe que la combustión de 1 g de ácido benzoico (C_6H_5COOH) libera 26.42 kJ de calor. Si el aumento en la temperatura es de 4.673°C, entonces la capacidad calorífica del calorímetro está dada por

Observe que aunque la reacción de combustión es exotérmica, q_{cal} es una cantidad positiva, pues representa el calor que absorbe el calorímetro.

$$\begin{aligned} C_{\text{cal}} &= \frac{q_{\text{cal}}}{\Delta t} \\ &= \frac{26.42\ \text{kJ}}{4.673°\text{C}} = 5.654\ \text{kJ/°C} \end{aligned}$$

Una vez que se ha determinado C_{cal}, el calorímetro se puede utilizar para medir el calor de la combustión de otras sustancias.

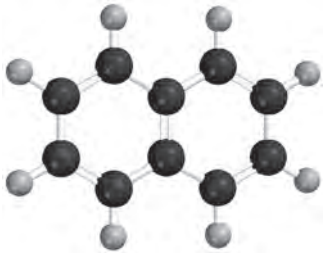
Como en una bomba calorimétrica las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor corresponden a ΔU, y *no* al cambio de entalpía ΔH (vea la sección 6.4). La ecuación (6.10) puede usarse para corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan con los valores de ΔH, pero debido a que en general la corrección es muy pequeña, no analizaremos los detalles del procedimiento de corrección. Finalmente, es interesante observar que el contenido ener-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

gético de los alimentos y los combustibles (usualmente expresados en calorías, donde 1 cal = 4.184 J) se miden con calorímetros a volumen constante.

Ejemplo 6.6

Una muestra de 1.435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), una sustancia de olor penetrante que se utiliza en los repelentes contra polillas, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.28°C a 25.95°C. Si la capacidad calorífica de la bomba más el agua fue de 10.17 kJ/°C, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar, es decir, encuentre el calor de combustión molar.



$C_{10}H_8$

Estrategia Se conocen la capacidad calorífica y el aumento de la temperatura, ¿cómo calculamos el calor absorbido por el calorímetro? ¿Cuál es el calor que generó la combustión de 1.435 g de naftaleno? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles de naftaleno?

Solución El calor absorbido por la bomba y el agua es igual al producto de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura. Con base en la ecuación (6.16) y suponiendo que no se ha perdido calor hacia los alrededores, escribimos

$$\begin{aligned} q_{cal} &= C_{cal}\Delta t \\ &= (10.17\ \text{kJ/°C})(25.95\text{°C} - 20.28\text{°C}) \\ &= 57.66\ \text{kJ} \end{aligned}$$

Debido a que $q_{sist} = q_{cal} + q_{reac} = 0$, $q_{cal} = -q_{reac}$. El cambio de calor de la reacción es de −57.66 kJ. Éste es el calor asociado a la combustión de 1.435 g de $C_{10}H_8$, por lo tanto, podemos escribir el factor de conversión como

$$\frac{-57.66\ \text{kJ}}{1.435\ \text{g}\ C_{10}H_8}$$

La masa molar del naftaleno es de 128.2 g, de manera que el calor de combustión de 1 mol de naftaleno es

$$\begin{aligned} \text{calor molar de combustión} &= \frac{-57.66\ \text{kJ}}{1.435\ \text{g}\ \cancel{C_{10}H_8}} \times \frac{128.2\ \text{g}\ \cancel{C_{10}H_8}}{1\ \text{mol}\ C_{10}H_8} \\ &= -5.151 \times 10^3\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación Sabiendo que la reacción de combustión es exotérmica y que la masa molar del naftaleno es mucho mayor que 1.4 g, ¿la respuesta es razonable? En las condiciones de la reacción, ¿puede el cambio de calor (−57.66 kJ) equipararse con el cambio de entalpía de la reacción?

Problema similar: 6.37.

Ejercicio de práctica Una muestra de 1.922 g de metanol (CH_3OH) se quemó en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se elevó 4.20°C. Si la cantidad de agua que rodea al calorímetro fue de 10.4 kJ/°C, calcule el calor molar de combustión del metanol.

Calorimetría a presión constante

Un dispositivo más sencillo que el calorímetro a volumen constante, utilizado para determinar los cambios de calor en reacciones diferentes a la combustión, es el calorímetro a presión constante. De manera simple, un calorímetro a presión constante se puede construir con dos vasos desechables de espuma de poliestireno, como se muestra en la figura 6.9. Este dispositivo mide el efecto del calor de una gran cantidad de reacciones, como neutralizaciones ácido-base y calores de disolución y dilución. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor para el proceso (q_{reac}) es igual al cambio de entalpía (ΔH). Como en el caso del calorímetro a volumen constante, consideramos el calorímetro como sistema aislado. Además, la pequeña capacidad calorífica de los vasos de espuma de poliestireno es despreciable en los cálculos. En la tabla 6.3 se muestran algunas reacciones estudiadas con el calorímetro a presión constante.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

Células grasas blancas, células grasas marrón y una cura potencial para la obesidad

Los alimentos que ingerimos se descomponen, o metabolizan, en etapas mediante un grupo de complejas moléculas biológicas conocidas como enzimas. La mayor parte de la energía liberada en cada etapa se utiliza para el funcionamiento y crecimiento del organismo. Un aspecto interesante del metabolismo es que el cambio global en la energía es el mismo que en el proceso de combustión. Por ejemplo, el cambio total de entalpía para la conversión de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a dióxido de carbono y agua es el mismo, ya sea si la sustancia se quema en el aire o se digiere en nuestro cuerpo:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6CO_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H = -2\,801 \text{ kJ/mol}$$

El contenido energético de los alimentos se mide por lo general en calorías. La *caloría* (*cal*) no es una unidad de energía del SI y equivale a 4.184 J:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

No obstante, en el contexto de la nutrición, cuando hablamos de caloría (algunas veces llamada "gran caloría") en realidad nos referimos a una *kilocaloría*; es decir,

$$1 \text{ Cal} = 1\,000 \text{ cal} = 4\,184 \text{ J}$$

La bomba calorimétrica que se describió en la sección 6.5 es perfectamente adecuada para medir el contenido energético, o "valor energético", de los alimentos. Los valores energéticos no son otra cosa sino las entalpías de combustión (vea la tabla).

La energía sobrante del alimento se almacena en el cuerpo en forma de grasas. Las grasas son un grupo de compuestos orgánicos (triésteres de glicerol y ácidos grasos) solubles en solventes orgánicos pero insolubles en agua. Hay dos tipos de células grasas, que se llaman células grasas blancas (WFC, por sus siglas en inglés) y células grasas marrón (BFC). Las WFC están diseñadas para almacenar energía que se usa en tiempos de escasez en las funciones corporales. Se acumulan bajo la piel y alrededor de órganos internos, y acojinan y aíslan el cuerpo. Las personas obesas tienen un alto contenido de WFC en su cuerpo. Por otro lado, las BFC contienen una alta concentración de mitocondrias, que son subunidades especializadas dentro de una célula. La principal función de las BFC es quemar las moléculas de grasa y generar calor. Su nombre proviene del hecho de que las mitocondrias contienen hierro, que imparte al tejido un color marrón rojizo. En general, las mujeres tienen más BFC que los hombres.

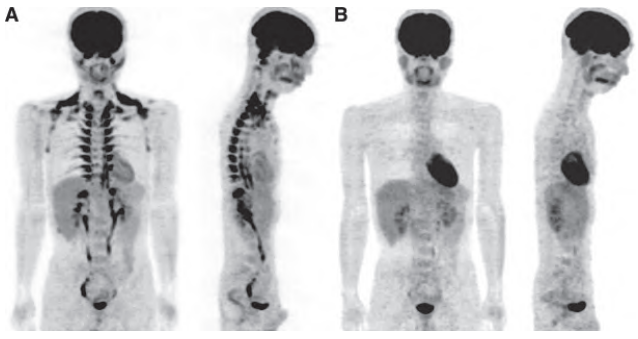
Valor energético de alimentos

Sustancia	$\Delta H_{\text{combustión}}$ (kJ/g)
Manzana	−2
Carne de res	−8
Cerveza	−1.5
Pan	−11
Mantequilla	−34
Queso	−18
Huevos	−6
Leche	−3
Papas	−3

Perdemos nuestra grasa marrón al envejecer, pero diversos estudios llevados a cabo en 2009 muestran que los adultos tienen BFC metabólicamente activas. En un experimento, las tomografías de emisión de positrones y computarizadas (PET/CT) de 24 hombres expuestos al frío y a temperatura ambiente muestran que la temperatura fría activa las BFC que queman moléculas de grasa para generar calor (vea la figura). Además, se encontró que las personas delgadas tienen más células BFC activas que las personas obesas.

Los ratones tienen el mismo tipo de células grasas que los humanos. En 2013 se demostró, etiquetando genéticamente las células grasas de ratones, que las WFC podrían convertirse en BFC por exposición al frío (8°C) durante una semana. Un estudio independiente sugirió que un tipo diferente de BFC puede formarse con ejercicio a partir de las WFC.

La obesidad es un riesgo importante de salud en Estados Unidos. Los tratamientos para la obesidad se han enfocado hasta ahora en la dieta, para disminuir la cantidad de energía consumida, o en el ejercicio para aumentar la cantidad de energía que necesita el cuerpo. La mayoría de los medicamentos actuales antiobesidad funcionan sobre la parte dietética del tratamiento. Si los científicos pueden hallar un modo de convertir las WFC en BFC por medios biológicos (y hay señales alentadoras de esto) un día se desarrollarán fármacos para combatir la obesidad con base en el gasto de energía, más que en el apetito. Y se puede lograr esta meta sin necesidad de tener que hacer ejercicio en un ambiente frío.



Tomografías PET/CT de una persona expuesta a temperatura fría (A) y a temperatura ambiente (B).

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 6.3 Calores de algunas reacciones típicas, medidos a presión constante

Tipo de reacción	Ejemplo	ΔH (kJ/mol)
Calor de neutralización	$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$	−56.2
Calor de ionización	$H_2O(l) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$	56.2
Calor de fusión	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$	6.01
Calor de vaporización	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$	44.0*
Calor de reacción	$MgCl_2(s) + 2Na(l) \longrightarrow 2NaCl(s) + Mg(s)$	−180.2

* Medido a 25°C. a 100°C, el valor es de 40.79 kJ.

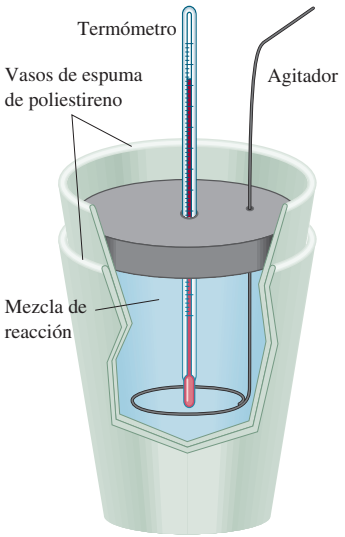
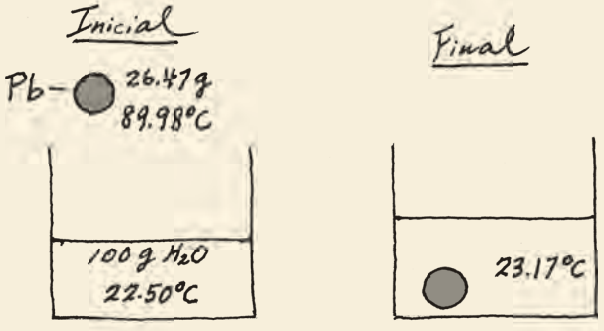


Figura 6.9 *Calorímetro a presión constante elaborado con dos vasos desechables de espuma de poliestireno. El vaso exterior ayuda a aislar la mezcla en reacción de los alrededores. Se mezclan cuidadosamente en el calorímetro volúmenes conocidos de dos disoluciones que contienen los reactivos a la misma temperatura. El calor que se produce o absorbe debido a la reacción se puede determinar al medir el cambio en la temperatura.*

Ejemplo 6.7

Una granalla de plomo (Pb) con una masa de 26.47 g a 89.98°C se colocó en un calorímetro a presión constante de capacidad calorífica despreciable que contenía 100.0 mL de agua. La temperatura del agua se elevó de 22.50°C a 23.17°C. ¿Cuál es el calor específico de la granalla de plomo?

Estrategia A continuación se presenta un diagrama de las condiciones iniciales y finales:



Conocemos las masas del agua y de la granalla de plomo, así como la temperatura inicial y final. Suponiendo que no se pierde calor a los alrededores, podemos igualar la pérdida de calor de la granalla de plomo con el calor ganado por el agua. Conociendo el calor específico del agua, podemos calcular entonces el calor específico del plomo.

Solución Si se considera al calorímetro como un sistema aislado (no se transfiere calor a los alrededores), podemos escribir

$$q_{Pb} + q_{H_2O} = 0$$

o

$$q_{Pb} = -q_{H_2O}$$

El calor que el agua ganó está dado por

$$q_{H_2O} = ms\Delta t$$

donde m y s son la masa y el calor específico y $\Delta t = t_{final} - t_{inicial}$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} q_{H_2O} &= (100.0\ \text{g})(4.184\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(23.17{}^\circ\text{C} - 22.50{}^\circ\text{C}) \\ &= 280.3\ \text{J} \end{aligned}$$

Como la pérdida de calor por parte de la granalla de plomo es igual al calor que ganó el agua, entonces $q_{Pb} = -280.3$ J. Para encontrar el valor del calor específico del Pb, escribimos

$$\begin{aligned} q_{Pb} &= ms\Delta t \\ -280.3\ \text{J} &= (26.47\ \text{g})(s)(23.17{}^\circ\text{C} - 89.98{}^\circ\text{C}) \\ s &= 0.158\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica Una bola de acero inoxidable de 30.14 g a 117.82°C se coloca en un calorímetro a presión constante que contiene 120.0 mL de agua a 18.44°C. Si el calor específico de la bola es de 0.474 J/g · °C, calcule la temperatura final del agua. Suponga que el calorímetro tiene una capacidad calorífica despreciable.

Problema similar: 6.88.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 6.8

Una muestra de 1.00×10^2 mL de HCl 0.500 *M* se mezcla con 1.00×10^2 mL de NaOH 0.500 *M* en un calorímetro a presión constante de capacidad calorífica despreciable. La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y NaOH es la misma, 22.50°C, y la temperatura final de la mezcla es de 25.86°C. Calcule el cambio de calor de la reacción de neutralización sobre una base molar

$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Suponga que las densidades y los calores específicos de las disoluciones son iguales que los del agua (1.00 g/mL y 4.184 J/g · °C, respectivamente).

Estrategia Debido a que la temperatura aumentó, la reacción es exotérmica. ¿Cómo se calcula el calor absorbido por la combinación de disoluciones? ¿Cuál es el calor de la reacción? ¿Cuál es el factor de conversión para expresar el calor de reacción sobre una base molar?

Solución Suponiendo que no hay pérdida de calor hacia los alrededores, $q_{sist} = q_{disol} + q_{reac} = 0$, por lo que $q_{reac} = -q_{disol}$, donde q_{disol} es el calor absorbido por la disolución combinada. Como la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL, la masa de 100 mL de la disolución es de 100 g. Así

$$\begin{aligned} q_{disol} &= ms\Delta t \\ &= (1.00 \times 10^2 \text{ g} + 1.00 \times 10^2 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot °\text{C})(25.86°\text{C} - 22.50°\text{C}) \\ &= 2.81 \times 10^3 \text{ J} \\ &= 2.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Dado que $q_{reac} = -q_{disol}$, $q_{reac} = -2.81$ kJ.

A partir de las molaridades dadas, el número de moles tanto de HCl como de NaOH en 1.00×10^2 mL de disolución es

$$\frac{0.500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 0.100 \text{ L} = 0.0500 \text{ mol}$$

Por lo tanto, el calor de neutralización cuando 1.00 mol de HCl reacciona con 1.00 mol de NaOH es

$$\text{calor de neutralización} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

Problema similar: 6.38.

Verificación ¿El signo corresponde con la naturaleza de la reacción? En estas condiciones de reacción, ¿el cambio de calor puede igualar al cambio de entalpía?

Ejercicio de práctica Una muestra de 4.00×10^2 mL de HNO_3 0.600 *M* se mezcla con 4.00×10^2 mL de $Ba(OH)_2$ 0.300 *M* en un calorímetro a presión constante, que tiene una capacidad calorífica despreciable. La temperatura inicial de ambas disoluciones es la misma, 18.46°C. ¿Cuál será la temperatura final de la disolución? (Utilice el resultado del ejemplo 6.8 para el cálculo.)

Revisión de conceptos

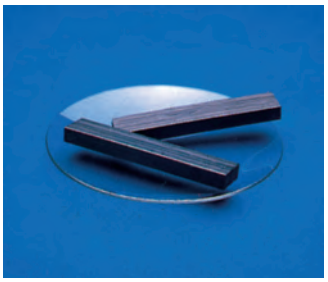
Una muestra de 1 g de Al y una muestra de 1 g de Fe se calientan de 40°C a 100°C. ¿Qué metal absorberá la mayor cantidad de calor?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

6.6 Entalpía estándar de formación y de reacción

Hasta ahora hemos aprendido que podemos determinar el cambio de entalpía de una reacción midiendo el calor absorbido o liberado (a presión constante). A partir de la ecuación (6.9), observamos que ΔH también se calcula si conocemos las entalpías reales de todos los reactivos y productos. Sin embargo, como ya se ha mencionado, no es posible medir el valor *absoluto* de entalpía de una sustancia. Sólo se determinan valores *relativos* respecto de una referencia arbitraria. Esto es semejante al problema de los geógrafos que tratan de establecer la altura de montañas y valles. En vez de desarrollar una escala de altura "absoluta" (¿probablemente basada en la distancia desde el centro de la Tierra?), de común acuerdo, todas las alturas y depresiones geográficas se expresan tomando como referencia el nivel del mar, referencia arbitraria que se define como altura de "cero" metros o pies. De manera semejante, los químicos han acordado un punto de referencia arbitrario para la entalpía.

El punto de referencia "a nivel del mar" para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de ***entalpía estándar de formación*** (ΔH_f°). Se dice que las sustancias están en ***estado estándar*** a 1 atm,[2] de ahí el término de "entalpía estándar". El exponente "°" representa las condiciones estándar (1 atm), y el subíndice "f" significa formación. Por convención, *la entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero*. Considere el elemento oxígeno como ejemplo. El oxígeno molecular (O_2) es más estable que la otra forma alotrópica del oxígeno, el ozono (O_3), a 1 atm y 25°C, así que podemos escribir $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$, pero $\Delta H_f^\circ(O_3) = 142.2$ kJ/mol. De manera similar, el grafito es una forma alotrópica del carbono más estable que el diamante a 1 atm y 25°C, por lo que tenemos ΔH_f°(C, grafito) $= 0$ y ΔH_f°(C, diamante) $= 1.90$ kJ/mol. Con base en esta referencia de elementos, ahora podemos definir la entalpía estándar de formación de un compuesto como *el cambio de calor relacionado cuando se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm*. En la tabla 6.4 se muestran las entalpías estándar de formación para varios elementos y compuestos. (Vea el apéndice 2 para una lista más completa de valores de ΔH_f°.) Observe que aunque el estado estándar no especifica una temperatura, siempre utilizaremos para el análisis los valores ΔH_f° medidos a 25°C debido a que la mayoría de los datos termodinámicos se recaban a esta temperatura.



Grafito (arriba) y diamante (abajo).

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes opciones no tiene $\Delta H_f^\circ = 0$ a 25°C?

$N_2(g)$ $\quad$ $Cu(s)$ $\quad$ $Kr(g)$ $\quad$ $Hg(s)$ $\quad$ $H_2(g)$ $\quad$ $I_2(s)$

La importancia de las entalpías estándar de formación estriba en que, una vez que conocemos sus valores, podemos calcular la ***entalpía estándar de reacción***, ΔH_{reac}°, que se define como *la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm*. Por ejemplo, considere la reacción hipotética

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos. Para esta reacción ΔH_{reac}° está dada por

$$\Delta H_{reac}^\circ = [c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D)] - [a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)] \qquad (6.17)$$

[2] En termodinámica, la presión estándar se define como 1 bar, donde 1 bar $= 10^5$ Pa $= 0.987$ atm. Como 1 bar difiere de 1 atm sólo por 1.3%, continuaremos utilizando 1 atm como la presión estándar. Observe que el punto de fusión y el punto de ebullición de una sustancia están definidos en términos de 1 atm.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 6.4 Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 25°C

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)
Ag(s)	0	$H_2O_2(l)$	−187.6
AgCl(s)	−127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	$I_2(s)$	0
$Al_2O_3(s)$	−1 669.8	HI(g)	25.9
$Br_2(l)$	0	Mg(s)	0
HBr(g)	−36.2	MgO(s)	−601.8
C(grafito)	0	$MgCO_3(s)$	−1 112.9
C(diamante)	1.90	$N_2(g)$	0
CO(g)	−110.5	$NH_3(g)$	−46.3
$CO_2(g)$	−393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	$NO_2(g)$	33.85
CaO(s)	−635.6	$N_2O(g)$	81.56
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	$N_2O_4(g)$	9.66
$Cl_2(g)$	0	O(g)	249.4
HCl(g)	−92.3	$O_2(g)$	0
Cu(s)	0	$O_3(g)$	142.2
CuO(s)	−155.2	S(rómbico)	0
$F_2(g)$	0	S(monoclínico)	0.30
HF(g)	−271.6	$SO_2(g)$	−296.1
H(g)	218.2	$SO_3(g)$	−395.2
$H_2(g)$	0	$H_2S(g)$	−20.15
$H_2O(g)$	−241.8	Zn(s)	0
$H_2O(l)$	−285.8	ZnO(s)	−348.0

Podemos generalizar la ecuación (6.17) como

$$\Delta H^\circ_{reac} = \Sigma n \Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m \Delta H^\circ_f(\text{reactivos}) \qquad (6.18)$$

donde m y n representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa "la suma de". Observe que en los cálculos, los coeficientes estequiométricos son sólo números sin unidades.

Para utilizar la ecuación (6.18) a fin de calcular ΔH°_{reac} debemos conocer los valores de ΔH°_f de los compuestos que participan en la reacción. Podemos determinar estos valores mediante la aplicación del método directo o el método indirecto.

El método directo

Este método para medir ΔH°_f se utiliza para compuestos que se sintetizan con facilidad a partir de sus elementos. Suponga que deseamos conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono. Para esto necesitamos medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono, también en su estado estándar:

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Por experiencia sabemos que esta reacción de combustión se completa fácilmente. A partir de la ecuación (6.18), podemos escribir

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{reac} &= \Delta H^\circ_f(CO_2, g) - [\Delta H^\circ_f(C, \text{grafito}) + \Delta H^\circ_f(O_2, g)] \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables de los elementos, se determina que ΔH_f°(C, grafito) y $\Delta H_f^\circ(O_2, g)$ tienen un valor de cero. Por lo tanto

$$\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

o

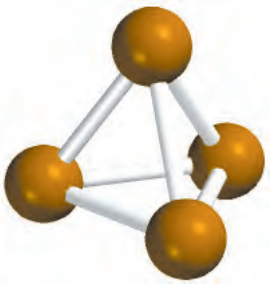
$$\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Observe que la asignación arbitraria de cero para ΔH_f° de cada elemento en su forma más estable en el estado estándar no afecta los cálculos en modo alguno. Recuerde que el interés de la termoquímica radica sólo en los *cambios* de entalpía, ya que pueden determinarse experimentalmente, lo que no sucede con los valores absolutos de entalpía. La selección del cero como "nivel de referencia" para la entalpía facilita los cálculos. Haciendo referencia de nuevo a la analogía con la altitud terrestre, encontramos que el monte Everest es 8 708 pies más alto que el monte McKinley. Esta diferencia en altura es independiente de la decisión de asignar 0 pies o 1 000 pies al nivel del mar.

Otros compuestos que se pueden estudiar aplicando el método directo son SF_6, P_4O_{10} y CS_2. Las ecuaciones que representan sus síntesis son

$$S(\text{rómbico}) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$
$$P_4(\text{blanco}) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$
$$C(\text{grafito}) + 2S(\text{rómbico}) \longrightarrow CS_2(l)$$

Observe que S(rómbico) y P(blanco) son los alótropos más estables del azufre y el fósforo, respectivamente, a 1 atm y 25°C; por lo tanto, sus valores ΔH_f° son cero.



P_4

El fósforo blanco se quema en el aire para formar P_4O_{10}.

El método indirecto

Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo con demasiada lentitud o suceden reacciones secundarias que producen otras sustancias además del compuesto de interés. En estos casos los valores de ΔH_f° se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en la ley de Hess de la sumatoria de los calores, o sólo ley de Hess, llamada así en honor de su creador, el químico suizo Germain Hess.[3] La ***ley de Hess*** se enuncia como sigue: *cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*. En otras palabras, si podemos separar la reacción de interés en una serie de reacciones para las cuales podamos medir el valor de ΔH°_{reac}, podemos calcular ΔH°_{reac} para la reacción total. La ley de Hess está basada en que, debido a que H es una función de estado, ΔH sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos). El cambio de entalpía sería el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios.

Una analogía útil para la ley de Hess es la siguiente. Imagine que una persona sube en el elevador de un edificio del primer piso al sexto. La ganancia en su energía potencial gravitacional (que corresponde al cambio de entalpía del proceso total) es la misma que si dicha persona llega en forma directa hasta el sexto piso o si se va deteniendo en cada uno (separación de la reacción en una serie de pasos).

Suponga que queremos conocer la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono (CO). La reacción se representaría como

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

No obstante, la combustión del grafito también produce un poco de dióxido de carbono (CO_2), así que no podemos medir el cambio de entalpía de CO directamente como se mostró. En lugar de ello, debemos emplear una ruta indirecta, con base en la ley de

[3] Germain Henri Hess (1802-1850). Químico suizo. Hess nació en Suiza pero pasó la mayor parte de su vida en Rusia. Por haber formulado la ley de Hess, ha sido llamado el padre de la termoquímica.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

Cómo se defiende el escarabajo bombardero

Las técnicas de supervivencia de los insectos y pequeños animales en un ambiente ferozmente competitivo tienen diversas formas. Por ejemplo, los camaleones han desarrollado la capacidad de cambiar de color para confundirse con su entorno y la mariposa *Limenitis* ha evolucionado en una forma que imita la toxicidad y el desagradable sabor de la mariposa monarca (*Danaus*). Un mecanismo de defensa menos pasivo es el empleado por los escarabajos bombarderos (*Brachinus*), los cuales repelen a los depredadores con un "aerosol químico".

El escarabajo bombardero cuenta con un par de glándulas en el extremo de su abdomen. Cada glándula está compuesta por dos compartimientos. El compartimiento interno contiene una disolución acuosa de hidroquinona y peróxido de hidrógeno, y el compartimiento exterior contiene una mezcla de enzimas. (Las enzimas son moléculas biológicas que pueden acelerar una reacción.) Cuando se ve amenazado, el escarabajo expulsa una parte de fluido del compartimiento interno hacia el compartimiento externo, donde, en presencia de las enzimas, se realiza una reacción exotérmica:

$$a)\quad \underset{\text{hidroquinona}}{C_6H_4(OH)_2(ac)} + H_2O_2(ac) \longrightarrow \underset{\text{quinona}}{C_6H_4O_2(ac)} + 2H_2O(l)$$

Para calcular el calor de reacción son importantes los siguientes pasos:

$$b)\quad C_6H_4(OH)_2(ac) \longrightarrow C_6H_4O_2(ac) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 177 \text{ kJ/mol}$$

$$c)\quad H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -94.6 \text{ kJ/mol}$$

$$d)\quad H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

Escarabajo bombardero descargando su aerosol químico.

Con base en la ley de Hess, podemos observar que el calor de reacción para *a*) es simplemente la *suma* de aquéllos para *b*), *c*) y *d*). Entonces, escribimos

$$\begin{aligned}\Delta H_a^\circ &= \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ + \Delta H_d^\circ \\ &= (177 - 94.6 - 286) \text{ kJ/mol} \\ &= -204 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La gran cantidad de calor generada es suficiente para llevar la mezcla a su punto de ebullición. Al girar el extremo de su abdomen, el escarabajo puede descargar rápidamente vapor en forma de un fino rocío en contra de un depredador sospechoso. Además del efecto térmico, las quinonas también actúan como repelentes de otros insectos y animales. Un escarabajo bombardero transporta suficientes reactivos para producir entre 20 y 30 descargas en rápida sucesión, cada una con una detonación audible.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Hess. Es posible llevar a cabo las siguientes dos reacciones por separado, las cuales proceden cuantitativamente:

$$a)\quad C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$b)\quad CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -283.0 \text{ kJ/mol}$$

Recuerde invertir el signo de ΔH cuando invierta una ecuación.

En primer lugar, invertimos la ecuación *b*) para obtener

$$c)\quad CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = +283.0 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que las ecuaciones químicas se pueden sumar y restar tal como las ecuaciones algebraicas, realizamos la operación *a*) + *c*) y obtenemos

$$\begin{array}{lll} a) & C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol} \\ c) & CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = +283.0 \text{ kJ/mol} \\ \hline d) & C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -110.5 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Por lo tanto, $\Delta H_f^\circ(CO) = -110.5$ kJ/mol. Con base en lo anterior, podemos ver que la reacción global es la formación de CO_2 [ecuación *a*)], la cual se puede dividir en dos partes [ecuaciones *d*) y *b*)]. La figura 6.10 muestra el esquema general de este procedimiento.

La regla general para aplicar la ley de Hess es que se debe disponer una serie de reacciones químicas (correspondientes a la serie de etapas) de tal manera que, cuando se sumen, se cancelen todas las especies excepto los reactivos y productos que aparecen en la reacción global. Esto significa que deben quedar los elementos del lado izquierdo y el compuesto de interés del lado derecho de la flecha. Para lograr esto, con frecuencia tenemos que multiplicar alguna o todas las ecuaciones que representan las etapas individuales, por los coeficientes apropiados.

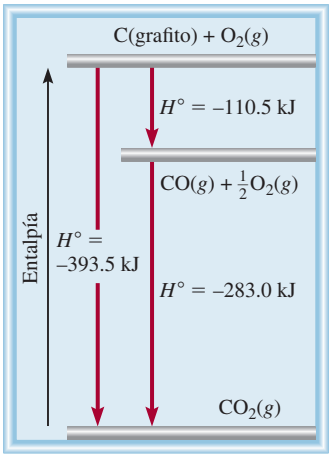


Figura 6.10 *El cambio de entalpía para la formación de 1 mol de CO_2 a partir de grafito y O_2 se puede descomponer en dos pasos de acuerdo con la ley de Hess.*

Ejemplo 6.9

Calcule la entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos:

$$2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

Las ecuaciones para cada etapa y los cambios de entalpía correspondientes son:

$$a)\quad C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$
$$b)\quad H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -285.8 \text{ kJ/mol}$$
$$c)\quad 2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -2\,598.8 \text{ kJ/mol}$$

Estrategia El objetivo aquí es calcular el cambio de entalpía para la formación de C_2H_2 a partir de sus elementos C y H_2. No obstante, la reacción no ocurre directamente, así que debemos utilizar una ruta indirecta mediante la información dada por las ecuaciones *a*), *b*) y *c*).

Solución Con base en la síntesis de C_2H_2, necesitamos 2 moles de grafito como reactivo, así que multiplicamos la ecuación *a*) por 2 para obtener

$$d)\quad 2C(\text{grafito}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = 2(-393.5 \text{ kJ/mol}) = -787.0 \text{ kJ/mol}$$

Después, necesitamos 1 mol de H_2 como reactivo y éste lo proporciona la ecuación *b*). Por último, necesitamos 1 mol de C_2H_2 como producto. La ecuación *c*) tiene 2 moles de C_2H_2 como reactivo, así que necesitamos invertir la ecuación y dividirla entre 2:

$$e)\quad 2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = \tfrac{1}{2}(2\,598.8 \text{ kJ/mol}) = 1\,299.4 \text{ kJ/mol}$$

Al sumar las ecuaciones *d*), *b*) y *e*) obtenemos

$$\begin{array}{rll} 2C(\text{grafito}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -787.0 \text{ kJ/mol} \\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H^\circ_{reac} = -285.8 \text{ kJ/mol} \\ 2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = 1\,299.4 \text{ kJ/mol} \\ \hline 2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = 226.6 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Por lo tanto, $\Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ_{reac} = 226.6$ kJ/mol. El valor de ΔH_f° significa que cuando se sintetiza 1 mol de C_2H_2 a partir de 2 moles de C(grafito) y 1 mol de H_2, el sistema de reacción absorbe 226.6 kJ de calor de los alrededores. Por lo tanto, se trata de un proceso endotérmico.

Ejercicio de práctica Calcule la entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono (CS_2) a partir de sus elementos, dadas

$$\begin{array}{rll} C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol} \\ S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -296.4 \text{ kJ/mol} \\ CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) & \Delta H^\circ_{reac} = -1\,073.6 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

C_2H_2

La temperatura de la flama de un soplete oxiacetilénico es muy alta (3 000°C) y se utiliza para soldar metales.

Problemas similares: 6.62, 6.63.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Podemos calcular la entalpía de las reacciones a partir de los valores de ΔH_f°, como se muestra en el ejemplo 6.10.

Ejemplo 6.10

La reacción termita (*thermite*) involucra al aluminio y al óxido de hierro(III)

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l)$$

Esta reacción es altamente exotérmica y el hierro líquido formado se utiliza para soldar metales. Calcule el calor liberado en kilojoules por gramo de Al que reacciona con Fe_2O_3. El ΔH_f° para Fe(l) es de 12.40 kJ/mol.

El hierro fundido que se forma en una reacción termita es descargado en un molde entre los dos extremos de unas vías. Al enfriarse, los rieles quedan soldados.

Estrategia La entalpía de una reacción es la diferencia entre la suma de las entalpías de los productos y la suma de las entalpías de los reactivos. La entalpía de cada especie (reactivos o productos) está dada por el producto del coeficiente estequiométrico y la entalpía estándar de formación de las especies.

Solución Mediante el valor ΔH_f° para Fe(l) y otros valores de ΔH_f° del apéndice 3 y la ecuación (6.18), tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H_{reac}^\circ &= [\Delta H_f^\circ(Al_2O_3) + 2\Delta H_f^\circ(Fe)] - [2\Delta H_f^\circ(Al) + \Delta H_f^\circ(Fe_2O_3)] \\ &= [(-1669.8 \text{ kJ/mol}) + 2(12.40 \text{ kJ/mol})] - [2(0) + (-822.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= -822.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ésta es la cantidad de calor liberado cuando reaccionan dos moles de Al. Utilizamos la siguiente relación

$$\frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}}$$

para convertir a kJ/g de Al. La masa molar del Al es de 26.98 g, de manera que

$$\begin{aligned}\text{calor liberado por gramo de Al} &= \frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \\ &= -15.25 \text{ kJ/g}\end{aligned}$$

Verificación ¿Corresponde el signo negativo con la naturaleza exotérmica de la reacción? Como una verificación rápida, podemos ver que 2 moles de Al pesan alrededor de 54 g y desprenden aproximadamente 823 kJ de calor cuando reaccionan con Fe_2O_3. Por lo tanto, el calor desprendido por gramo de Al que ha reaccionado es aproximadamente de −830 kJ/54 g o −15.4 kJ/g.

Ejercicio de práctica El benceno (C_6H_6) se quema en el aire para producir dióxido de carbono y agua líquida. Calcule el calor liberado (en kilojoules) por gramo de compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del benceno es de 49.04 kJ/mol.

Problemas similares: 6.54, 6.57.

Revisión de conceptos

Explique por qué las reacciones que involucran compuestos reactivos con valores positivos de ΔH_f° son generalmente más exotérmicos que aquellos con valores negativos ΔH_f°.

6.7 Calor de disolución y de dilución

Aunque hasta este momento el estudio se ha orientado hacia los efectos de la energía térmica que resulta de las reacciones químicas, muchos procesos físicos, como la fusión del hielo o la condensación de un vapor, también implican la absorción o el desprendimiento de calor. También hay cambios de entalpía cuando un soluto se dispersa en un disolvente, o cuando se diluye una disolución. Ahora veremos la relación de estos dos procesos físicos relacionados, que implican calor de disolución y de dilución.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Calor de disolución

En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un disolvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El ***calor de disolución*** o ***entalpía de disolución***, ΔH_{disol}, es el *calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente*. La cantidad ΔH_{disol} representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales (es decir, soluto y disolvente) antes de mezclarse. Así

$$\Delta H_{\text{disol}} = H_{\text{disol}} - H_{\text{componentes}} \tag{6.19}$$

No es posible medir H_{disol} ni $H_{\text{componentes}}$, pero en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, ΔH_{disol}. Al igual que otros cambios de entalpía, ΔH_{disol} es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor).

Considere el calor de disolución de un proceso donde el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es el agua. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando el NaCl sólido se disuelve en el agua? En el NaCl sólido, los iones Na^+ y Cl^- están fuertemente unidos por fuerzas positivas y negativas (electrostáticas); pero cuando un pequeño cristal de NaCl se disuelve en agua, la red tridimensional de iones se rompe en sus unidades individuales. (La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.) Los iones Na^+ y Cl^- separados se estabilizan en disolución por su interacción con las moléculas de agua (vea la figura 4.2). Se dice que estos iones están *hidratados*. En este caso, el agua funciona igual que un buen aislante eléctrico. Las moléculas de agua protegen los iones (Na^+ y Cl^-) unos de otros y reducen de manera eficaz la atracción electrostática que los mantiene unidos en el estado sólido. El calor de disolución se define mediante el siguiente proceso:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H_{\text{disol}} = ?$$

La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista de este análisis podemos imaginar que el proceso de disolución tiene lugar por separado en los dos pasos que se muestran en la figura 6.11. Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso:

$$\text{energía} + NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

La palabra "reticular" describe el ordenamiento espacial de puntos aislados (ocupados por iones) en un patrón regular. La energía reticular es una cantidad positiva. Advierta que energía reticular y energía interna comparten el mismo símbolo.

La energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso se llama ***energía reticular*** o ***de red (U)***. La energía reticular del NaCl es de 788 kJ/mol. En otras palabras, es necesario suministrar una energía de 788 kJ para separar 1 mol de NaCl sólido en 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^-. El siguiente paso consiste en que los iones "gaseosos" Na^+ y Cl^-, en contacto con el agua, se hidratan:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) + \text{energía}$$

El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación se llama ***calor de hidratación***, ΔH_{hidr} (el calor de hidratación tiene un valor negativo para cationes y aniones). Mediante la ley de Hess, es posible considerar ΔH_{disol} como la suma de dos cantidades relacionadas, la energía reticular (U) y el calor de hidratación (ΔH_{hidr}), como se muestra en la figura 6.11:

$$\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}} \tag{6.20}$$

Por lo tanto,

$$\begin{array}{rll} NaCl(s) \longrightarrow & Na^+(g) + Cl^-(g) & U = 788 \text{ kJ/mol} \\ Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} & Na^+(ac) + Cl^-(ac) & \Delta H_{\text{hidr}} = -784 \text{ kJ/mol} \\ \hline NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} & Na^+(ac) + Cl^-(ac) & \Delta H_{\text{disol}} = 4 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Como consecuencia, cuando se disuelve 1 mol de NaCl en agua, se absorben de los alrededores 4 kJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente. En la tabla 6.5 se muestran valores de ΔH_{disol} de algunos

Tabla 6.5

Calor de disolución de algunos compuestos iónicos

Compuesto	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiCl	−37.1
$CaCl_2$	−82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH_4Cl	15.2
NH_4NO_3	26.6

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

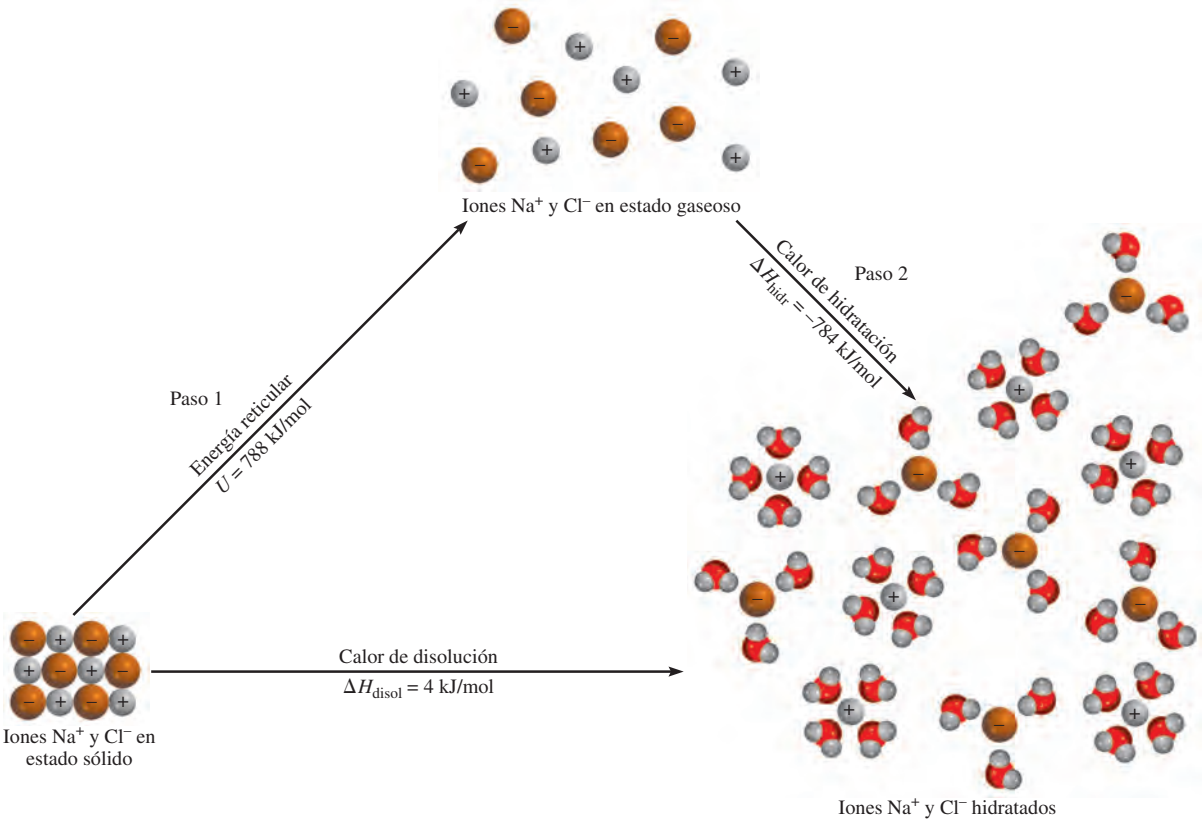


Figura 6.11 *Proceso de disolución del NaCl. Se puede considerar que este proceso ocurre en dos partes separadas: 1) separación de los iones del estado cristalino al estado gaseoso y 2) hidratación de los iones gaseosos. El calor de disolución es igual a los cambios de energía para estos dos pasos,* $\Delta H_{disol} = U + \Delta H_{hidr}$.

compuestos iónicos. Dependiendo de la naturaleza del catión y el anión implicados, el valor de ΔH_{disol} de un compuesto iónico será negativo (exotérmico) o positivo (endotérmico).

Revisión de conceptos

Use los datos del apéndice 3 para calcular el calor de disolución para el siguiente proceso:

$$KNO_3(s) \longrightarrow K^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Calor de dilución

Cuando se *diluye* una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El ***calor de dilución*** es *el cambio de calor asociado al proceso de dilución*. Si cierto proceso de disolución es endotérmico y dicha disolución se diluye posteriormente, la misma disolución absorbe *más* calor de los alrededores. Lo contrario ocurre para un proceso exotérmico de disolución: se libera más calor si se añade más disolvente para diluir la disolución. Por lo tanto, siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Debido a que es altamente exotérmico el calor de dilución del ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), resulta peligroso disminuir su concentración agregando agua. El ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 está constituido por 98% de ácido y 2% de agua en masa. Al diluirlo con agua, libera una gran cantidad de calor hacia los alrededores. Este proceso es tan exotérmico que jamás se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua. El calor que genera puede causar que la disolución del ácido hierva y se proyecte fuera del recipiente. El procedimiento que se recomienda seguir es agregar poco a poco el ácido concentrado al agua (mientras se agita constantemente).

A generaciones de estudiantes de química se les ha recordado el procedimiento seguro para diluir ácidos mediante frases como "nunca se le da de beber al ácido".

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ecuaciones clave

$\Delta U = q + w$	(6.1)	Expresión matemática de la primera ley de la termodinámica.
$w = -P\Delta V$	(6.3)	Cálculo del trabajo en la expansión o compresión gaseosa.
$H = U + PV$	(6.6)	Definición de entalpía.
$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$	(6.8)	Cálculo del cambio en la entalpía (o energía) para un proceso a presión constante.
$C = ms$	(6.11)	Definición de capacidad calorífica.
$q = ms\Delta t$	(6.12)	Cálculo del cambio calorífico en términos del calor específico.
$q = C\Delta t$	(6.13)	Cálculo del cambio calorífico en términos de capacidad calorífica.
$\Delta H^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$	(6.18)	Cálculo de la entalpía estándar de la reacción.
$\Delta H_{disol} = U + \Delta H_{hidr}$	(6.20)	Contribución de energía reticular y de hidratación al calor de disolución.

Resumen de conceptos

1. Energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existen muchas formas de energía y se interconvierten entre sí. La ley de la conservación de la energía establece que la cantidad total de energía del universo es constante.
2. Un proceso que libera calor hacia los alrededores es exotérmico; un proceso que absorbe calor de los alrededores es endotérmico.
3. El estado de un sistema está definido por propiedades como composición, volumen, temperatura y presión. Estas propiedades se denominan funciones de estado.
4. El cambio de una función de estado de un sistema depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de la trayectoria por la que transcurrió dicho cambio. La energía es una función de estado; el trabajo y el calor no son funciones de estado.
5. La energía puede convertirse de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir (primera ley de la termodinámica). La química está interesada principalmente en la energía térmica, eléctrica y mecánica, que por lo general están relacionadas con la forma de trabajo presión-volumen.
6. La entalpía es una función de estado. Un cambio en la entalpía ΔH es igual a $\Delta U + P\Delta V$ para un proceso a presión constante.
7. El cambio de entalpía (ΔH, generalmente expresado en kilojoules) es una medida del calor de reacción (o de cualquier otro proceso) a presión constante.
8. Los calorímetros a volumen y presión constantes se utilizan para medir los cambios de calor que ocurren en los procesos físicos y químicos.
9. La ley de Hess establece que el cambio total de entalpía en una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales que conducen a la reacción total.
10. La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos.
11. El calor de disolución de un compuesto iónico en agua es la suma de la energía reticular del compuesto y del calor de hidratación. La magnitud relativa de estas dos cantidades determina si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico. El calor de dilución es el calor absorbido o liberado cuando se diluye una disolución.

Términos básicos

Alrededores, p. 232
Calor, p. 232
Calor de dilución, p. 260
Calor de disolución (ΔH_{disol}), p. 259
Calor de hidratación (ΔH_{hidr}), p. 259
Calor específico (s), p. 246
Calorimetría, p. 246
Capacidad calorífica (C), p. 246
Ecuación termoquímica, p. 243
Energía, p. 231
Energía potencial, p. 231
Energía química, p. 231
Energía radiante, p. 231
Energía reticular (U), p. 259
Energía térmica, p. 231
Entalpía (H), p. 241
Entalpía de disolución (ΔH_{disol}), p. 259
Entalpía de reacción (ΔH_{reac}), p. 242
Entalpía estándar de formación (ΔH°_f), p. 253
Entalpía estándar de reacción (ΔH°_{reac}), p. 253
Estado de un sistema, p. 234
Estado estándar, p. 253
Función de estado, p. 234
Ley de Hess, p. 255
Ley de la conservación de la energía, p. 231
Primera ley de la termodinámica, p. 234
Proceso endotérmico, p. 233
Proceso exotérmico, p. 233
Sistema, p. 232
Sistema abierto, p. 232
Sistema aislado, p. 232
Sistema cerrado, p. 232
Termodinámica, p. 234
Termoquímica, p. 232
Trabajo, p. 231

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Preguntas y problemas

Definiciones

Preguntas de repaso

6.1 Defina los términos: sistema, alrededores, sistema abierto, sistema cerrado, sistema aislado, energía térmica, energía química, energía potencial, energía cinética, ley de la conservación de la energía.

6.2 ¿Qué es calor? ¿Difiere el calor de la energía térmica? ¿En qué condiciones el calor se transfiere de un sistema a otro?

6.3 ¿Cuáles son las unidades de energía que comúnmente se emplean en química?

6.4 Un camión que viaja a 60 kilómetros por hora se detiene por completo ante una señal de tránsito. ¿Este cambio en la velocidad viola la ley de la conservación de la energía? Explique.

6.5 Éstas son distintas formas de energía: química, calorífica, luminosa, mecánica y eléctrica. Sugiera formas de interconvertir estas formas en energía.

6.6 Describa la conversión de energía que ocurre en los siguientes procesos: *a*) Lanzar una pelota al aire y atraparla. *b*) Encender una linterna. *c*) Subir una montaña y bajarla esquiando. *d*) Encender un cerillo y dejarlo quemarse.

Cambios de energía en las reacciones químicas

Preguntas de repaso

6.7 Defina los términos: termoquímica, proceso exotérmico, proceso endotérmico.

6.8 La estequiometría se basa en la ley de la conservación de la masa. ¿En cuál ley se basa la termoquímica?

6.9 Describa dos procesos exotérmicos y dos endotérmicos.

6.10 Las reacciones de descomposición por lo general son endotérmicas, en tanto que las reacciones de combinación comúnmente son exotérmicas. Proporcione una explicación cualitativa de estas tendencias.

Primera ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

6.11 ¿En qué ley se basa la primera ley de la termodinámica? Proporcione una explicación en relación con la convención de los signos para la ecuación $\Delta U = q + w$.

6.12 Explique el significado de función de estado. Proporcione dos ejemplos de cantidades que sean funciones de estado y dos que no lo sean.

6.13 La energía interna de un gas ideal sólo depende de su temperatura. Analice el siguiente proceso de acuerdo con la primera ley. Se deja que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante, contra la presión atmosférica. *a*) ¿El gas realiza un trabajo sobre sus alrededores? *b*) ¿Se produce intercambio de calor entre el sistema y los alrededores? De producirse, ¿en qué dirección? *c*) ¿Cuál es la ΔU del gas para este proceso?

6.14 Considere estos cambios

a) $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$

b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$

d) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

A presión constante, ¿en cuáles de las reacciones el sistema realiza un trabajo sobre sus alrededores? ¿En cuáles lo realizan los alrededores sobre el sistema? ¿En cuáles no se realiza trabajo?

Problemas

6.15 Una muestra de nitrógeno gaseoso expande su volumen de 1.6 L a 5.4 L a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado en joules si el gas se expande: *a*) contra el vacío, *b*) contra una presión constante de 0.80 atm y *c*) contra una presión constante de 3.7 atm.

6.16 Un gas expande su volumen de 26.7 mL a 89.3 mL a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado (en joules) si el gas se expande: *a*) contra el vacío, *b*) contra una presión constante de 1.5 atm y *c*) contra una presión constante de 2.8 atm.

6.17 Un gas se expande y realiza un trabajo *P*-*V* sobre los alrededores igual a 325 J. Al mismo tiempo, absorbe 127 J de calor de los alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.18 El trabajo realizado para comprimir un gas es de 74 J. Como resultado, se liberan 26 J de calor hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.19 Calcule el trabajo realizado cuando se disuelven 50.0 g de estaño en un exceso de ácido a 1.00 atm y 25°C:

$$Sn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Suponga un comportamiento de gas ideal.

6.20 Calcule el trabajo realizado, en joules, cuando se evapora 1.0 mol de agua a 1.0 atm y 100°C. Suponga que el volumen del agua líquida es despreciable comparado con el volumen del vapor a 100°C. Suponga un comportamiento de gas ideal.

Entalpía de las reacciones químicas

Preguntas de repaso

6.21 Defina los siguientes términos: entalpía, entalpía de reacción. ¿En qué circunstancia el calor de una reacción es igual al cambio de entalpía de la misma reacción?

6.22 Al escribir las ecuaciones termoquímicas, ¿por qué es importante indicar el estado físico (es decir, gaseoso, líquido, sólido o acuoso) de cada sustancia?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

6.23 Explique el significado de la siguiente ecuación termoquímica:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \qquad \Delta H = -904 \text{ kJ/mol}$$

6.24 Considere la siguiente reacción:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(l) + 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -1452.8 \text{ kJ/mol}$$

¿Cuál es el valor de ΔH si: *a*) la ecuación se multiplica por 2, *b*) se invierte la dirección de la reacción de manera que los productos se conviertan en reactivos y viceversa, *c*) se forma vapor de agua como producto en vez de agua líquida?

Problemas

6.25 El primer paso en la recuperación industrial del zinc de su mena de sulfuro de zinc es el tostado, es decir, la conversión de ZnS en ZnO al calentarlo:

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g) \qquad \Delta H = -879 \text{ kJ/mol}$$

Calcule el calor liberado (en kJ) por gramo de ZnS tostado.

6.26 Determine la cantidad de calor (en kJ) liberado cuando se producen 1.26×10^4 g de NO_2 de acuerdo con la ecuación

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H = -114.6 \text{ kJ/mol}$$

6.27 Considere la reacción

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = 483.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 2.0 moles de $H_2O(g)$ se convierten en $H_2(g)$ y $O_2(g)$ contra una presión de 1.0 atm a 125°C, ¿cuál será ΔU para esta reacción?

6.28 Considere la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 3 moles de H_2 reaccionan con 3 moles de Cl_2 para formar HCl, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25°C. ¿cuál es ΔU para esta reacción? Suponga que la reacción se completa.

Calorimetría

Preguntas de repaso

6.29 ¿Cuál es la diferencia entre calor específico y capacidad calorífica? ¿Cuáles son las unidades de estas dos cantidades? ¿Cuál es la propiedad intensiva y cuál la extensiva?

6.30 Defina calorimetría y describa dos calorímetros usados comúnmente. En la medición calorimétrica, ¿por qué es importante que se conozca la capacidad calorífica del calorímetro? ¿Cómo se determina este valor?

Problemas

6.31 Considere los siguientes datos:

Metal	Al	Cu
Masa (g)	10	30
Calor específico (J/g · °C)	0.900	0.385
Temperatura (°C)	40	60

Cuando estos dos metales entran en contacto, ¿qué puede suceder de lo siguiente?

a) El calor fluirá del Al al Cu debido a que el Al tiene un calor específico mayor.

b) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una masa mayor.

c) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una capacidad calorífica mayor.

d) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una temperatura más alta.

e) El calor no fluirá hacia ninguna dirección.

6.32 Un trozo de plata con una masa de 362 g tiene una capacidad calorífica de 85.7 J/°C. ¿Cuál es el calor específico de la plata?

6.33 Un trozo de 6.22 kg de cobre metálico se calienta desde 20.5°C hasta 324.3°C. Calcule el calor absorbido (en kJ) por el metal.

6.34 Calcule la cantidad de calor liberado (en kJ) por 366 g de mercurio cuando se enfría desde 77.0°C hasta 12.0°C.

6.35 Una hoja de oro que pesa 10.0 g y se encuentra a una temperatura de 18.0°C se coloca sobre una hoja de hierro que pesa 20.0 g y que está a una temperatura de 55.6°C. ¿Cuál es la temperatura final de la combinación de los dos metales? Suponga que no hay pérdida de calor hacia los alrededores. (*Sugerencia:* El calor ganado por el oro debe ser igual al calor perdido por el hierro. El calor específico de los metales se da en la tabla 6.2.)

6.36 A una muestra de agua a 23.4°C en un calorímetro de presión constante y de capacidad calorífica despreciable, se agrega una pieza de aluminio de 12.1 g cuya temperatura es de 81.7°C. Si la temperatura final del agua es de 24.9°C, calcule la masa del agua en el calorímetro. (*Sugerencia:* Vea la tabla 6.2.)

6.37 Una muestra de 0.1375 g de magnesio sólido se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante que tiene una capacidad calorífica de 3024 J/°C. El aumento de la temperatura es de 1.126°C. Calcule el calor liberado por la combustión del Mg, en kJ/g y en kJ/mol.

6.38 Una cantidad de 85.0 mL de HCl 0.900 *M* se mezcla con 85.0 mL de KOH 0.900 *M* en un calorímetro de presión constante que tiene una capacidad térmica de 325 J/°C. Si las temperaturas iniciales de ambas soluciones son iguales, a 18.24°C, ¿cuál es la temperatura final de la solución mezclada? El calor de neutralización es −56.2 kJ/mol. Suponga que la densidad y el calor específico de las soluciones son iguales que para el agua.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Entalpía estándar de formación y de reacción

Preguntas de repaso

6.39 ¿Cuál es el significado de la condición de estado estándar?

6.40 ¿Cómo se determina el valor de la entalpía estándar de un elemento y de un compuesto?

6.41 ¿Cuál es el significado de entalpía estándar de reacción?

6.42 Escriba la ecuación para calcular la entalpía de una reacción. Defina todos los términos.

6.43 Enuncie la ley de Hess. Explique, con un ejemplo, la utilidad de la ley de Hess en termoquímica.

6.44 Describa cómo utilizan los químicos la ley de Hess para determinar el valor de ΔH_f° de un compuesto midiendo su calor (entalpía) de combustión.

Problemas

6.45 ¿Cuál de los siguientes valores de entalpía estándar de formación es diferente de cero a 25°C? Na(s), Ne(g), $CH_4(g)$, $S_8(s)$, Hg(l), H(g).

6.46 Los valores de ΔH_f° de los dos alótropos del oxígeno, O_2 y O_3, son 0 y 142.2 kJ/mol, respectivamente, a 25°C. ¿Cuál es la forma más estable a esta temperatura?

6.47 ¿Cuál es la cantidad más negativa a 25°C, ΔH_f° para $H_2O(l)$ o ΔH_f° para $H_2O(g)$?

6.48 Prediga el valor de ΔH_f° (mayor que, menor que o igual a cero) para los siguientes elementos a 25°C: *a*) $Br_2(g)$; $Br_2(l)$, *b*) $I_2(g)$; $I_2(s)$.

6.49 En general, los compuestos con valores negativos de ΔH_f° son más estables que aquéllos con valores de ΔH_f° positivos. El $H_2O_2(l)$ tiene un valor negativo de ΔH_f° (vea la tabla 6.4). ¿Por qué, entonces, el $H_2O_2(l)$ tiende a descomponerse en $H_2O(l)$ y $O_2(g)$?

6.50 Sugiera algunas formas (con las ecuaciones apropiadas) que permitan medir los valores de ΔH_f° de $Ag_2O(s)$ y $CaCl_2(s)$ a partir de sus elementos. No es necesario hacer cálculos.

6.51 Calcule el calor de descomposición para el siguiente proceso a presión constante y 25°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

(Busque la entalpía estándar de formación de reactivos y productos en la tabla 6.4.)

6.52 Las entalpías estándar de formación de iones en disoluciones acuosas se obtienen asignando, arbitrariamente, un valor de cero para los iones H^+, es decir, $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$.

a) Para la siguiente reacción

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = -74.9 \text{ kJ/mol}$$

calcule ΔH_f° para los iones Cl^-.

b) Sabiendo que ΔH_f° para los iones OH^- es de -229.6 kJ/mol, calcule la entalpía de neutralización cuando 1 mol de un ácido monoprótico fuerte (como el HCl) se titula con 1 mol de una base fuerte (como KOH) a 25°C.

6.53 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3:

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

b) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

6.54 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3:

a) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$

6.55 Metanol, etanol y *n*-propanol son tres alcoholes comunes. Cuando se quema en el aire 1.00 g de cada uno de estos alcoholes se libera calor. El calor se libera de la siguiente manera: *a*) metanol (CH_3OH), -22.6 kJ; *b*) etanol (C_2H_5OH), -29.7 kJ; *c*) *n*-propanol (C_3H_7OH), -33.4 kJ. Calcule el calor de combustión de estos alcoholes en kJ/mol.

6.56 El cambio de entalpía estándar para la siguiente reacción es de 436.4 kJ/mol:

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g)$$

Calcule la entalpía estándar de formación del hidrógeno atómico (H).

6.57 A partir de las entalpías estándar de formación, calcule ΔH_{reac}° para la reacción

$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Para $C_6H_{12}(l)$, $\Delta H_f^\circ = -151.9$ kJ/mol.

6.58 El pentaborano-9, B_5H_9, es un líquido incoloro muy reactivo que arde con flama en cuanto se le expone al oxígeno. La reacción es

$$2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \longrightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l)$$

Calcule los kilojoules de calor liberado por gramo del compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del B_5H_9 es de 73.2 kJ/mol.

6.59 Determine la cantidad de calor (en kJ) que se libera cuando se producen 1.26×10^4 g de amoniaco, de acuerdo con la ecuación

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H_{reac}^\circ = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Suponga que la reacción se efectúa en condiciones estándar a 25°C.

6.60 A 850°C, el $CaCO_3$ se descompone en gran medida, produciendo CaO y CO_2. Suponiendo que los valores de ΔH_f° de reactivos y productos son iguales a 850°C que a 25°C, calcule el cambio de entalpía (en kJ) si durante una reacción se producen 66.8 g de CO_2.

6.61 A partir de los siguientes datos

$$S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H_{reac}^\circ = -296.06 \text{ kJ/mol}$$

$$S(\text{monoclínico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H_{reac}^\circ = -296.36 \text{ kJ/mol}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

calcule el cambio de entalpía para la transformación

$$\text{S(rómbico)} \longrightarrow \text{S(monoclínico)}$$

(El azufre monoclínico y el rómbico son diferentes formas alotrópicas del azufre elemental.)

6.62 A partir de los siguientes datos,

$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$2\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -3\,119.6 \text{ kJ/mol}$$

calcule el cambio de entalpía para la reacción

$$2\text{C(grafito)} + 3\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$$

6.63 A partir de los siguientes calores de combustión,

$$\text{CH}_3\text{OH}(l) + \tfrac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -726.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

calcule la entalpía de formación del metanol (CH_3OH) a partir de sus elementos:

$$\text{C(grafito)} + 2\text{H}_2(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(l)$$

6.64 Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$2\text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \longrightarrow 2\text{Fe}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s)$$

dado que

$$2\text{Al}(s) + \tfrac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -1669.8 \text{ kJ/mol}$$

$$2\text{Fe}(s) + \tfrac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -822.2 \text{ kJ/mol}$$

Calor de disolución y calor de dilución

Preguntas de repaso

6.65 Defina los siguientes términos: entalpía de disolución, hidratación, calor de hidratación, energía reticular y calor de dilución.

6.66 ¿Por qué la energía reticular de un sólido siempre es una cantidad positiva? ¿Por qué la hidratación de los iones siempre es una cantidad negativa?

6.67 Imagine dos compuestos iónicos, A y B. A tiene mayor valor de energía reticular que B. ¿Cuál de los dos compuestos es más estable?

6.68 El catión Mg^{2+} es más pequeño que el catión Na^+ y además tiene mayor carga positiva. ¿Cuál de las dos especies tiene mayor energía de hidratación (en kJ/mol)? Explique.

6.69 Considere la disolución de un compuesto iónico, como el fluoruro de potasio, en agua. Descomponga el proceso en los siguientes pasos: separación de cationes y aniones en fase de vapor, y la hidratación de los iones en el medio acuoso. Analice los cambios de energía asociados en cada etapa. ¿Cómo depende el calor de disolución del KF de las magnitudes relativas de estas dos cantidades? ¿En qué ley se basa la relación?

6.70 ¿Por qué es peligroso agregar agua a un ácido concentrado, como el ácido sulfúrico, durante el proceso de dilución?

Problemas adicionales

6.71 ¿Cuál de las siguientes opciones no tiene $\Delta H^\circ_f = 0$ a 25°C?

$$\text{He}(g) \quad \text{Fe}(s) \quad \text{Cl}(g) \quad \text{S}_8(s) \quad \text{O}_2(g) \quad \text{Br}_2(l)$$

6.72 Calcule el trabajo de expansión realizado cuando 3.70 moles de etanol se convierten en vapor a su punto de ebullición (78.3°C) y 1.0 atm.

6.73 La convención arbitraria de asignar el valor de entalpía cero para la forma más estable de cada elemento en el estado estándar de 25°C es una manera conveniente de manejar las entalpías de reacción. Explique por qué no puede aplicarse esta convención a las reacciones nucleares.

6.74 Dadas las ecuaciones termoquímicas:

$$\text{Br}_2(l) + \text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{BrF}(g) \qquad \Delta H^\circ = -188 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Br}_2(l) + 3\text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{BrF}_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -768 \text{ kJ/mol}$$

calcule la $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ para la reacción

$$\text{BrF}(g) + \text{F}_2(g) \longrightarrow \text{BrF}_3(g)$$

6.75 El cambio de entalpía estándar ΔH° para la descomposición térmica del nitrato de plata es de +78.67 kJ, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{AgNO}_3(s) \longrightarrow \text{AgNO}_2(s) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g)$$

La entalpía estándar de formación del $\text{AgNO}_3(s)$ es de −123.02 kJ/mol. Calcule la entalpía estándar de formación del $\text{AgNO}_2(s)$.

6.76 La hidrazina, N_2H_4, se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:

$$3\text{N}_2\text{H}_4(l) \longrightarrow 4\text{NH}_3(g) + \text{N}_2(g)$$

a) Si la entalpía estándar de formación de la hidrazina es de 50.42 kJ/mol, calcule ΔH° para su descomposición. *b*) Tanto la hidrazina como el amoniaco se queman en oxígeno para producir $\text{H}_2\text{O}(l)$ y $\text{N}_2(g)$. Escriba ecuaciones balanceadas para cada uno de estos procesos y calcule ΔH° para cada uno de ellos. Tomando como base la masa (por kg), ¿cuál sería mejor combustible, la hidrazina o el amoniaco?

6.77 Una cantidad de 2.00×10^2 mL de HCl 0.862 *M* se mezcla con un volumen igual de Ba(OH)_2 0.431 *M* en un calorímetro de presión constante de capacidad térmica despreciable. La temperatura inicial de las solu-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

ciones de HCl y el $Ba(OH)_2$ es la misma, a 20.48°C, para el proceso

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

El calor de neutralización es de −56.2 kJ/mol. ¿Cuál es la temperatura final de la solución mezclada?

6.78 Una muestra de 3.53 g de nitrato de amonio (NH_4NO_3) se agregó a 80.0 mL de agua en un calorímetro de presión constante de capacidad térmica despreciable. Como resultado, la temperatura del agua disminuyó de 21.6°C a 18.1°C. Calcule el calor de disolución, ΔH_{disol} del nitrato de amonio.

6.79 Considere la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 2.0 moles de N_2 reaccionan con 6.0 moles de H_2 para formar NH_3, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25°C. ¿Cuál es el ΔU para esta reacción? Suponga que la reacción es completa.

6.80 Calcule el calor liberado cuando 2.00 L de $Cl_2(g)$ con una densidad de 1.88 g/L reaccionan con un exceso de sodio metálico a 25°C y 1 atm para formar cloruro de sodio.

6.81 En la fotosíntesis se produce glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y oxígeno a partir de dióxido de carbono y agua:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

a) ¿Cómo se puede determinar experimentalmente el valor de ΔH°_{reac} para esta reacción? *b*) La radiación solar produce alrededor de 7.0×10^{14} kg de glucosa al año en la Tierra. ¿Cuál es el cambio de ΔH° correspondiente?

6.82 Una muestra de 2.10 moles de ácido acético cristalino, inicialmente a 17.0°C, se deja fundir a 17.0°C y posteriormente se calienta a 118.1°C (su punto de ebullición normal) a 1.00 atm. La muestra se deja evaporar a 118.1°C y rápidamente se enfría a 17.0°C, cristalizándose de nuevo. Calcule ΔH° para el proceso total descrito.

6.83 Calcule el trabajo realizado, en joules, por la reacción

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

cuando 0.34 g de Na reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso a 0°C y 1.0 atm.

6.84 Se cuenta con los siguientes datos:

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^\circ = 436.4 \text{ kJ/mol}$$
$$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g) \qquad \Delta H^\circ = 192.5 \text{ kJ/mol}$$
$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H^\circ = -72.4 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔH° para la reacción

$$H(g) + Br(g) \longrightarrow HBr(g)$$

6.85 Una mezcla gaseosa consiste en 28.4% en mol de hidrógeno y 71.6% en mol de metano. Una muestra de gas de 15.6 L, medidos a 19.4°C y 2.23 atm, se quema en el aire. Calcule el calor liberado.

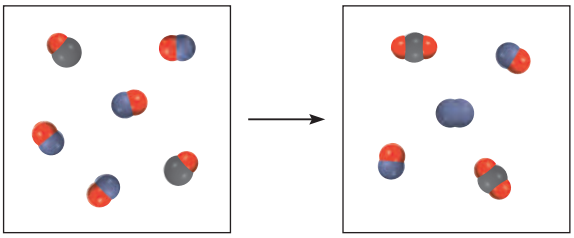
6.86 Cuando 2.740 g de Ba reaccionan con O_2 a 298 K y 1 atm para formar BaO, se liberan 11.14 kJ de calor. ¿Cuál es el ΔH°_f para el BaO?

6.87 El metanol (CH_3OH) es un disolvente orgánico que también se utiliza como combustible en algunos motores de automóviles. Calcule la entalpía estándar para la formación del metanol, a partir de los siguientes datos:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -1\,452.8 \text{ kJ/mol}$$

6.88 Se coloca una muestra de 44.0 g de un metal desconocido a 99.0°C en un calorímetro a presión constante que contiene 80.0 g de agua a 24.0°C. Se encontró que la temperatura final del sistema fue de 28.4°C. Calcule el calor específico del metal. (La capacidad calorífica del calorímetro es de 12.4 J/°C.)

6.89 Usando los datos del apéndice 3, calcule el cambio entálpico para la reacción gaseosa que se muestra aquí. (*Sugerencia:* primero determine el reactivo limitante.)



6.90 El "gas productor" (monóxido de carbono) se prepara haciendo pasar aire sobre coque calentado al rojo:

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

El gas de agua (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) se prepara haciendo pasar vapor de agua sobre coque calentado al rojo:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Durante muchos años, tanto el gas productor como el gas de agua se utilizaron como combustibles industriales y domésticos. La producción de estos gases en gran escala se hacía de manera alterna, es decir, primero se obtenía gas productor, luego gas de agua y así sucesivamente. Mediante un razonamiento termoquímico, explique por qué se eligió este procedimiento.

6.91 Compare el calor producido por la combustión completa de 1 mol de metano (CH_4) con el calor producido por la combustión de un mol de gas de agua (0.50 moles de H_2 y 0.50 moles de CO), en las mismas condiciones. A partir de su respuesta, ¿sería preferible utilizar metano en lugar de gas de agua como combustible? Sugiera otras dos razones que expliquen la preferencia del metano sobre el gas de agua como combustible.

6.92 La llamada economía del hidrógeno se basa en la producción del hidrógeno a partir de agua, utilizando la energía solar. El gas se quema posteriormente como combustible:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

La ventaja principal de utilizar hidrógeno como combustible es que no contamina. Una gran desventaja es que, al ser un gas, es más difícil de almacenar que los líquidos o sólidos. Calcule el volumen de hidrógeno gaseoso, a 25°C y 1.00 atm, que se requiere para producir una cantidad de energía equivalente a la que se produce por la combustión de un galón de octano (C_8H_{18}). La densidad del octano es de 2.66 kg/gal y su entalpía estándar de formación es −249.9 kJ/mol.

6.93 Tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (que se supone está constituida en su totalidad por octano, C_8H_{18}) se utilizan como combustibles para automóviles. Si la gasolina se vende a 4.50 dólares/gal, ¿cuál debe ser el precio del etanol para proporcionar la misma cantidad de calor por dólar? La densidad y ΔH_f° del octano son 0.7025 g/mL y −249.9 kJ/mol, y los del etanol son 0.7894 g/mL y −277.0 kJ/mol, respectivamente. 1 gal = 3.785 L.

6.94 ¿Qué volumen de etano (C_2H_6), medido a 23.0°C y 752 mmHg, se requiere para calentar 855 g de agua desde 25.0°C hasta 98.0°C?

6.95 Si la energía se conserva, ¿cómo es posible que se presente una crisis energética?

6.96 El calor de evaporación de un líquido (ΔH_{evap}) es la energía que se requiere para evaporar 1.00 g del líquido en su punto de ebullición. En un experimento, se colocaron 60.0 g de nitrógeno líquido (punto de ebullición de −196°C) en un vaso desechable de espuma de poliestireno que contiene 2.00×10^2 g de agua a 55.3°C. Calcule el calor molar de evaporación del nitrógeno líquido si la temperatura final del agua es de 41.0°C.

6.97 Explique por qué se experimenta una sensación de enfriamiento cuando se frota etanol sobre la piel, sabiendo que

$$C_2H_5OH(l) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 42.2 \text{ kJ/mol}$$

6.98 ¿Para cuáles de las siguientes reacciones $\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H^\circ_f$?

a) $H_2(g) + S(\text{rómbico}) \longrightarrow H_2S(g)$

b) $C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

c) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow H_2O(l) + Cu(s)$

d) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$

6.99 Calcule el trabajo realizado (en joules) cuando se congela 1.0 mol de agua a 0°C y 1.0 atm. Los volúmenes de un mol de agua y de hielo son 0.0180 L y 0.0196 L, respectivamente.

6.100 Una muestra de 0.020 moles de un gas inicialmente con un volumen de 0.050 L a 20°C se expande a temperatura constante hasta un volumen de 0.50 L. Calcule el trabajo realizado (en joules) por el gas si se expande *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 0.20 atm. *c*) Si el gas del inciso *b*) se expande hasta que su presión se iguala a la presión externa, ¿cuál será su volumen final al detenerse la expansión y cuál será el trabajo realizado?

6.101 Calcule la entalpía estándar de formación del diamante, sabiendo que

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -395.4 \text{ kJ/mol}$$

6.102 *a*) Para lograr una mayor eficiencia, el congelador de un refrigerador debe estar repleto de alimentos. ¿Cuál es la base termoquímica de esta recomendación? *b*) Empezando a la misma temperatura, el té y el café permanecen calientes durante más tiempo en un termo que una sopa de pasta en caldo de pollo. Sugiera una explicación.

6.103 Calcule el cambio de entalpía estándar para el proceso de fermentación. (Vea el problema 3.72.)

6.104 Los esquiadores y la gente que realiza actividades a la intemperie en climas fríos disponen de ciertos hornos portátiles. La envoltura de papel del paquete, permeable al aire, contiene una mezcla de hierro en polvo, cloruro de sodio y otros componentes, todo humedecido con un poco de agua. La reacción exotérmica que produce el calor es muy común, es decir, la formación de herrumbre a partir del hierro:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

Cuando se retira la envoltura de plástico, las moléculas de O_2 penetran a través del papel, provocando el inicio de la reacción. Un recipiente común contiene 250 g de hierro para calentar las manos o los alimentos durante más de cuatro horas. ¿Cuánto calor (en kJ) se produce a partir de esta reacción? (*Sugerencia:* Véanse los valores de ΔH°_f en el apéndice 3.)

6.105 Una persona come 0.50 libras de queso (lo que representa una energía de 4 000 kJ). Suponga que no almacena energía en su cuerpo. ¿Qué masa de agua (en gramos) es necesario que transpire para mantener su temperatura original? (Se necesitan 44.0 kJ para evaporar 1 mol de agua.)

6.106 Se calcula que el volumen total del océano Pacífico es de 7.2×10^8 km^3. Una bomba atómica mediana produce 1.0×10^{15} J de energía al hacer explosión. Calcule el número de bombas atómicas que se necesitan para liberar la cantidad suficiente de energía capaz de aumentar la temperatura del agua del océano Pacífico en 1°C.

6.107 Una muestra de 19.2 g de hielo seco (dióxido de carbono sólido) se deja sublimar (evaporar) en un aparato como el que se muestra en la figura 6.5. Calcule el trabajo de expansión realizado en contra de una presión externa constante de 0.995 atm y a una temperatura constante de 22°C. Suponga que el volumen inicial del hielo seco es despreciable y que el CO_2 se comporta como un gas ideal.

6.108 La entalpía de combustión del ácido benzoico (C_6H_5COOH) por lo general se utiliza como estándar para la calibración de bombas calorimétricas a volumen constante; su valor, determinado con exactitud, es de

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

−3 226.7 kJ/mol. Cuando se queman 1.9862 g de ácido benzoico, la temperatura aumenta desde 21.84°C hasta 25.67°C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro? (Suponga que la cantidad de agua que rodea al calorímetro es exactamente de 2 000 g.)

6.109 La combustión de 25.0 g de una mezcla gaseosa de H_2 y CH_4 libera 2 354 kJ de calor. Calcule la cantidad de cada uno de los gases en gramos.

6.110 El óxido de calcio (CaO) se utiliza para eliminar el dióxido de azufre generado por las estaciones eléctricas con base en la combustión del carbón

$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Calcule el cambio de entalpía para este proceso si a diario se eliminan 6.6×10^5 g de SO_2 mediante este proceso.

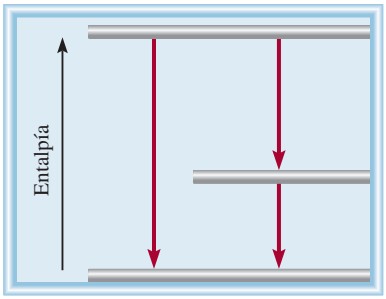
6.111 La sal de Glauber, sulfato de sodio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) tiene una transición de fase (es decir, de fusión o congelación) a una conveniente temperatura de 32°C:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \longrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(l) \qquad \Delta H° = 74.4 \text{ kJ/mol}$$

Por esta razón, este compuesto se utiliza para regular la temperatura en los hogares. Se coloca en bolsas de plástico en el techo de una habitación. Durante el día, el proceso de fusión que es endotérmico absorbe calor de los alrededores, enfriando la habitación. Durante la noche, libera calor mientras se congela. Calcule la masa de sal de Glauber, en kilogramos, que se necesita para disminuir 8.2°C la temperatura del aire de una habitación a 1.0 atm. Las dimensiones de la habitación son de 2.80 m × 10.6 m × 17.2 m, el calor específico del aire es de 1.2 J/g · °C y la masa molar del aire puede tomarse como 29.0 g/mol.

6.112 Un globo de 16 m de diámetro se infla con helio a 18°C. *a*) Calcule la masa de He en el globo, suponiendo un comportamiento ideal. *b*) Calcule el trabajo realizado (en joules) durante el proceso de inflado si la presión atmosférica es de 98.7 kPa.

6.113 El acetileno (C_2H_2) se puede hidrogenar (hacer reaccionar con hidrógeno), primero hasta etileno (C_2H_4) y luego hasta etano (C_2H_6). Comenzando con un mol de C_2H_2, rotule el diagrama que se muestra aquí en forma análoga a la figura 6.10. Use los datos del apéndice 3.



6.114 Calcule el $\Delta H°$ para la reacción

$$Fe^{3+}(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$$

6.115 Se adiciona un exceso de zinc metálico a 50.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* en un calorímetro a presión constante como el que se muestra en la figura 6.9. Como resultado de la reacción

$$Zn(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

la temperatura se eleva de 19.25°C a 22.17°C. Si la capacidad calorífica del calorímetro es de 98.6 J/°C, calcule el cambio de entalpía para la reacción anterior con una base molar. Suponga que la densidad y el calor específico de la disolución son las mismas que las del agua e ignore los calores específicos de los metales.

6.116 *a*) Una persona bebe cuatro vasos de agua fría (3.0°C) diariamente. El volumen de cada vaso es de 2.5×10^2 mL. ¿Cuánto calor (en kJ) tiene que suministrar el cuerpo para elevar la temperatura del agua a 37°C, que es la temperatura corporal? *b*) ¿Cuánto calor pierde el cuerpo si se ingieren 8.0×10^2 g de nieve a 0°C para quitar la sed? (La cantidad de calor necesario para fundir la nieve es de 6.01 kJ/mol.)

6.117 Un manual para conductores establece que la distancia para detenerse se cuadriplica conforme se duplica la velocidad; es decir, si un automóvil con una velocidad de 25 millas por hora recorre 30 pies antes de detenerse, entonces un automóvil con una velocidad de 50 millas por hora recorrerá 120 pies antes de detenerse. Justifique esto utilizando la mecánica y la primera ley de la termodinámica. [Suponga que cuando un automóvil se detiene, su energía cinética ($\frac{1}{2}mu^2$) se convierte totalmente en calor.]

6.118 La entalpía estándar de formación de HF(*ac*), a 25°C, es de −320.1 kJ/mol; de OH^- (*ac*) es de −229.6 kJ/mol; de $F^-(ac)$ es de −329.1 kJ/mol y de $H_2O(l)$ es de −285.8 kJ/mol.

a) Calcule la entalpía estándar de neutralización de HF(*ac*):

$$HF(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow F^-(ac) + H_2O(l)$$

b) Utilizando el valor de −56.2 kJ como el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$HF(ac) \longrightarrow H^+(ac) + F^-(ac)$$

6.119 ¿Por qué el frío, el aire húmedo y caliente, y el aire húmedo son más desagradables que el aire seco a la misma temperatura? (Los calores específicos del vapor de agua y del aire son aproximadamente 1.9 J/g · °C y 1.0 J/g · °C, respectivamente.)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

6.120 A partir de la entalpía de formación del CO_2 y de la siguiente información, calcule la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono (CO).

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283.0 \text{ kJ/mol}$$

¿Por qué no es posible obtenerlo directamente, midiendo la entalpía de la siguiente reacción?

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

6.121 Una persona que pesa 46 kg bebe aproximadamente 500 g de leche, que tiene un valor "calórico" aproximado de 3.0 kJ/g. Si sólo 17% de la energía de la leche se convierte en trabajo mecánico, ¿hasta qué altura (en metros) podrá subir dicha persona, basándose en esta cantidad de energía? [*Sugerencia:* El trabajo realizado durante el ascenso está dado por mgh, donde m es la masa (en kilogramos), g es la aceleración gravitacional (9.8 m/s^2) y h es la altura (en metros).]

6.122 La altura de las cataratas del Niágara, hacia el lado de Estados Unidos, es de 51 metros. *a*) Calcule la energía potencial de 1.0 g de agua en la parte alta de las cataratas en relación con el nivel del piso. *b*) ¿Cuál es la velocidad de caída del agua si toda la energía potencial se convierte en energía cinética? *c*) ¿Cuál sería el aumento en la temperatura del agua si toda la energía cinética se transformara en calor? (Consulte el problema 6.121 para recabar algunos de los datos necesarios.)

6.123 En el siglo XIX, dos científicos llamados Dulong y Petit observaron que para un elemento sólido, el producto de su masa molar por su calor específico es aproximadamente de 25 J/°C. Esta observación, actualmente conocida como ley de Dulong y Petit, se utilizó para calcular el calor específico de los metales. Verifique la ley para los metales que se encuentran en la tabla 6.2. La ley no se cumple para uno de los metales. ¿De cuál se trata? ¿Por qué?

6.124 Determine la entalpía estándar de formación del etanol (C_2H_5OH) a partir de su entalpía estándar de combustión (−1 367.4 kJ/mol).

6.125 El acetileno (C_2H_2) y el benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. De hecho, es posible obtener benceno a partir de acetileno, como sigue:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Las entalpías de combustión para C_2H_2 y C_6H_6 son de −1 299.4 kJ/mol y −3 267.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la entalpía estándar de formación de C_2H_2 y de C_6H_6 y, con estos valores, el cambio de entalpía para la formación de C_6H_6 a partir de C_2H_2.

6.126 Se coloca un cubo de hielo a 0°C en un vaso desechable de espuma de poliestireno, que contiene 361 g de un refresco a 23°C. El calor específico del refresco es aproximadamente el mismo que el del agua. Después de que el hielo y el refresco alcanzan una temperatura de equilibrio de 0°C, permanece un poco de hielo. Determine la masa de hielo que se fundió. Ignore la capacidad calorífica del vaso desechable. (*Sugerencia:* Se necesitan 334 J para fundir 1 g de hielo a 0°C.)

6.127 Después de una comida, el anfitrión realizó el siguiente truco. Primero, apagó de un soplido una de las velas encendidas. Luego acercó rápidamente un cerillo encendido aproximadamente a 1 pulgada por encima de la mecha. Para sorpresa de todos, la vela se volvió a encender. Explique cómo pudo el anfitrión hacer esto sin tocar la mecha.

6.128 ¿Cuánto calor se necesita para descomponer 89.7 g de NH_4Cl? (*Sugerencia:* Usted puede usar los valores de entalpía de formación a 25°C para su cálculo).

6.129 Una compañía de gas de Massachusetts cobra 1.30 dólares por 15 $pies^3$ de gas natural (CH_4) medido a 20°C y 1.0 atm. Calcule el costo de calentar 200 mL de agua (suficiente para preparar una taza de café o té) desde 20°C hasta 100°C. Suponga que sólo 50% del calor generado por la combustión se utiliza para calentar el agua, el resto se pierde en los alrededores.

6.130 Calcule la energía interna de un pequeño dirigible Goodyear lleno con helio gaseoso a 1.2×10^5 Pa. El volumen del dirigible es de 5.5×10^3 m^3. Si toda la energía se utiliza para calentar 10.0 toneladas de cobre a 21°C, calcule la temperatura final del metal. (*Sugerencia:* Vea la sección 5.7 para calcular la energía interna de un gas. 1 ton = 9.072×10^5 g.)

6.131 En general, las reacciones de descomposición son endotérmicas, en tanto que las reacciones de combinación son exotérmicas. Proporcione una explicación cualitativa para estas tendencias.

6.132 El acetileno (C_2H_2) se puede obtener por la reacción de carburo de calcio (CaC_2) con agua. *a*) Escriba una ecuación para la reacción. *b*) ¿Cuál es la cantidad máxima de calor (en joules) que se obtiene por la combustión de acetileno, empezando con 74.6 g de CaC_2?

6.133 La temperatura promedio en los desiertos es alta durante el día pero muy baja durante la noche, en tanto que en regiones a lo largo de la línea costera es más moderada. Explique.

6.134 Cuando se quema 1.034 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en una bomba calorimétrica a volumen constante a 298 K, se liberan 41.56 kJ de calor. Calcule ΔU y ΔH para la reacción sobre una base molar.

6.135 Desde un punto de vista termoquímico, explique por qué un extintor de dióxido de carbono o agua no se debe utilizar en un incendio con magnesio.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

6.136 Calcule ΔU para la siguiente reacción a 298 K:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

6.137 El término cal incluye el óxido de calcio (CaO, también llamado cal viva) y el hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$, también llamado cal apagada]. Se utiliza en siderurgia para eliminar impurezas ácidas, en el control de la contaminación del aire para eliminar óxidos ácidos como el SO_2 y en el tratamiento de aguas. La cal viva se prepara industrialmente calentando piedra caliza ($CaCO_3$) a una temperatura superior a 2 000°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 177.8 \text{ kJ/mol}$$

La cal apagada se produce al tratar la cal viva con agua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \Delta H^\circ = -65.2 \text{ kJ/mol}$$

La reacción exotérmica de la cal viva con el agua, así como los calores específicos tan bajos tanto de la cal viva (0.946 J/g · °C) como de la cal apagada (1.20 J/g · °C) , hacen que sea peligroso almacenar y transportar la cal en recipientes de madera. Los barcos de vela hechos de madera, que transportan cal, pueden incendiarse si accidentalmente el agua penetra en las bodegas. *a*) Si una muestra de 500 g de agua reacciona con una cantidad equimolar de CaO (ambos a una temperatura inicial de 25°C), ¿cuál será la temperatura final del producto $Ca(OH)_2$? Suponga que el producto absorbe todo el calor liberado en la reacción. *b*) Conociendo que las entalpías estándar de formación de CaO y H_2O son de −635.6 kJ/mol y de −285.8 kJ/mol, respectivamente, calcule la entalpía estándar para la formación de $Ca(OH)_2$.

6.138 Una muestra impura de 4.117 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se quemó en un calorímetro a volumen constante con una capacidad calorífica de 19.65 kJ/°C. Si el aumento en la temperatura es de 3.134°C, calcule el porcentaje en masa de la glucosa en la muestra. Suponga que las impurezas no se ven afectadas por el proceso de combustión. Vea el apéndice 3 en referencia a los datos termodinámicos.

6.139 Construya una tabla con los encabezados *q*, *w*, ΔU y ΔH. Para cada uno de los siguientes procesos, deduzca si cada una de las cantidades en la lista es positiva (+), negativa (−) o cero (0). *a*) Congelación del benceno. *b*) Compresión de un gas ideal a temperatura constante. *c*) Reacción del sodio con agua. *d*) Amoniaco líquido en ebullición. *e*) Calentamiento de un gas a volumen constante. *f*) Fusión del hielo.

6.140 La combustión de 0.4196 g de un hidrocarburo libera 17.55 kJ de calor. Las masas de los productos son CO_2 = 1.419 g y H_2O = 0.290 g. *a*) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? *b*) Si la masa molar aproximada del compuesto es de 76 g, calcule su entalpía estándar de formación.

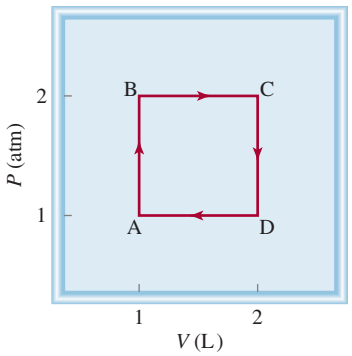
6.141 La actividad metabólica en el organismo humano libera aproximadamente 1.0×10^4 kJ de calor al día. Suponiendo que el cuerpo está compuesto por 50 kg de agua, ¿cuánto se elevaría la temperatura corporal si el cuerpo fuera un sistema aislado? ¿Cuánta agua debe eliminar el cuerpo como transpiración para mantener la temperatura corporal normal (37°C)? Comente sus resultados. El calor de vaporización del agua puede tomarse como 2.41 kJ/g.

6.142 Dé un ejemplo para cada una de las siguientes situaciones: *a*) agregar calor a un sistema aumenta su temperatura, *b*) agregar calor a un sistema no cambia (esto es, no incrementa) su temperatura y *c*) la temperatura de un sistema cambia aunque no se le agregue o extraiga calor.

6.143 A partir de los siguientes datos, calcule el calor de disolución para KI:

	NaCl	**NaI**	**KCl**	**KI**
Energía reticular (kJ/mol)	788	686	699	632
Calor de disolución (kJ/mol)	4.0	−5.1	17.2	?

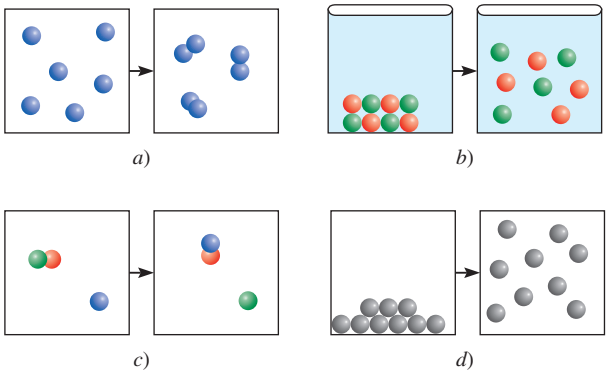
6.144 Comenzando en A, un gas ideal experimenta un proceso cíclico que implica la expansión y compresión a temperatura constante, como se muestra. Calcule el trabajo total realizado. ¿Su resultado apoya la noción de que el trabajo no es una función de estado?



6.145 Para las reacciones en fases condensadas (líquidas y sólidas), la diferencia entre ΔH y ΔU suele ser muy pequeña. Este enunciado también es válido para las reacciones llevadas a cabo en condiciones atmosféricas. Sin embargo, en ciertos procesos bioquímicos, la presión puede ser tan grande que ΔH y ΔU pueden ser muy diferentes. Un ejemplo conocido es la lenta conversión del grafito en diamante bajo la superficie terrestre. Calcule ($\Delta H - \Delta U$) para la conversión de 1 mol de grafito en 1 mol de diamante a una presión de 50 000 atm. Las densidades del grafito y del diamante son de 2.25 g/cm^3 y 3.52 g/cm^3, respectivamente.

6.146 Los diagramas que se muestran en la página 273 representan varios procesos físicos y químicos. *a*) $2A(g) \longrightarrow A_2(g)$. *b*) $MX(s) \longrightarrow M^+(ac) + X^-(ac)$. *c*) $AB(g) + C(g) \longrightarrow AC(g) + B(g)$. (*d*) $B(l) \longrightarrow B(g)$. Prediga si las situaciones que se muestran son endotérmicas o exotérmicas. Explique por qué en algunos casos no se pueden hacer conclusiones claras.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



6.147 Una muestra de 20.3 g de un metal desconocido y una muestra de 28.5 g de cobre, ambas a 80.6°C, se ponen en 100 g de agua a 11.2°C en un calorímetro de presión constante de capacidad térmica despreciable. Si la temperatura final de los metales y el agua es de 13.7°C, determine el calor específico del metal desconocido.

Interpretación, modelación y estimación

6.148 Para la mayoría de procesos biológicos, $\Delta H \approx \Delta U$. Explique.

6.149 Estime la energía potencial que gasta un adulto normal al subir de la planta baja al último piso del edificio Empire State usando la escalera.

6.150 El saque de tenis más rápido es de alrededor de 150 mph. ¿La energía cinética de una pelota de tenis que viaja a esta velocidad puede ser suficiente para calentar 1 mL de agua en 30°C?

6.151 ¿La energía total que produce el Sol en un segundo puede ser suficiente para calentar toda el agua de mar en la Tierra hasta su punto de ebullición?

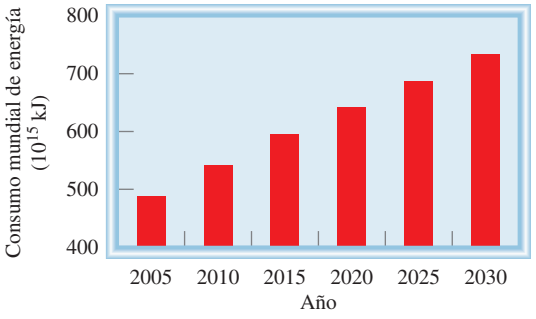
6.152 Se ha estimado que 3 billones de pies cúbicos estándar de metano se liberan a la atmósfera cada año. La captación de este metano ofrecería una fuente de energía, y también removería un potente gas de invernadero de la atmósfera (el metano es 25 veces más efectivo para atrapar calor que un número igual de moléculas de dióxido de carbono). El pie cúbico estándar se mide a 60°F y 1 atm. Determine la cantidad de energía que se podría obtener por la combustión del metano que escapa cada año.

6.153 Las plantas de biomasa generan electricidad a partir de materiales de desperdicio como astillas de madera. Algunas de estas plantas convierten el material de alimentación a etanol (C_2H_5OH) para su uso posterior como combustible. *a*) ¿Cuántos gramos de etanol se pueden producir a partir de 1.0 toneladas de astillas de madera, si 85% del carbono se convierte a C_2H_5OH? *b*) ¿Cuánta energía se liberaría quemando el etanol obtenido de 1.0 toneladas de astillas de madera? (*Sugerencia:* Considere las astillas de madera como celulosa.)

6.154 Suponga que un automóvil llevara gas hidrógeno en su tanque de combustible en vez de combustible. ¿A qué presión necesitaría conservarse el gas hidrógeno para que el tanque contenga una cantidad equivalente de energía química como un tanque de gasolina?

6.155 Un comunicado de prensa anunciando un nuevo automóvil de celda de combustible declaraba que el hidrógeno es "relativamente barato" y "algunas gasolineras de California venden hidrógeno a 5 dólares el kilogramo. Un kg tiene la misma energía que un galón de gasolina, de modo que es como pagar 5 dólares el galón. Pero usted viaja una distancia dos a tres veces superior con el hidrógeno". Analice esta afirmación.

6.156 Oímos mucho acerca de cómo la combustión de hidrocarburos produce el gas de invernadero CO_2; pero qué se dice acerca del efecto del consumo creciente de energía sobre la cantidad de oxígeno en la atmósfera necesaria para sostener la vida. La figura muestra el consumo mundial de energía, pasado y proyectado. *a*) ¿Cuántos moles de oxígeno se necesitarían para generar el gasto adicional de energía para la próxima década? *b*) ¿Cuál sería la disminución resultante en el oxígeno atmosférico?



Respuestas a los ejercicios de práctica

6.1 *a*) 0, *b*) −286 J. **6.2** −63 J. **6.3** -6.47×10^3 kJ. **6.4** −111.7 kJ/mol. **6.5** −34.3 kJ. **6.6** −728 kJ/mol. **6.7** 21.19°C. **6.8** 22.49°C. **6.9** 87.3 kJ/mol. **6.10** −41.83 kJ/g.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

El neumático explosivo*

Se suponía que era un trabajo rutinario: arreglar un neumático ponchado del automóvil de Harvey Smith. El dueño del "Garaje de Tom", Tom Lee, le dio el neumático a Jerry para que lo reparara mientras él despachaba gasolina de una bomba. Minutos después, Tom escuchó una fuerte explosión. Corrió al interior del garaje y encontró el neumático destrozado, una pared derrumbada, el equipo dañado y a Jerry en el piso, inconsciente y sangrado. Por fortuna las heridas de Jerry no eran graves. Mientras se recuperaba en el hospital se aclaró el misterio del neumático explosivo.

Cuando Harvey conducía su automóvil, un neumático pasó sobre un clavo y se reventó. Como es un conductor previsor, llevaba en el automóvil el recipiente de lata adecuado para la reparación instantánea de neumáticos, de modo que lo infló y llegó a casa sin problemas. El envase para arreglar neumáticos que Harvey utilizó contenía látex (hule natural) disuelto en un líquido propulsor, consistente en una mezcla de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). El propano y el butano son gases en condiciones atmosféricas, pero existen como líquidos bajo presión en botes de lata apropiados. Al presionar la válvula se abre la lata y libera la presión interna. La mezcla hierve y forma espuma de hule, que el gas propelente inyecta dentro del neumático, para sellar el pinchazo al mismo tiempo que infla el neumático.

La presión en un neumático bajo es aproximadamente de una atmósfera, es decir, alrededor de 15 libras por pulgada cuadrada (psi). Al utilizar el aerosol, Harvey infló el neumático a una presión de 35 psi. Ésta es la llamada presión manométrica, la cual corresponde con la presión del neumático por encima de la presión atmosférica. Así, la presión total en el neumático era, realmente, de (15 + 35), o 50 psi. El problema de utilizar gases naturales, como el propano y el butano, como propelentes es que se inflaman con facilidad. De hecho, estos gases reaccionan en forma explosiva con el aire, a una concentración entre 2 y 9% en volumen. Jerry, consciente del riesgo que corría al reparar el neumático de Harvey, tomó precauciones para evitar un accidente. Primero sacó del neumático el exceso del gas. Después lo volvió a inflar a 35 psi con aire y repitió el procedimiento. Esto es un proceso de dilución que intenta disminuir en forma gradual la concentración de propano y butano. El hecho de que el neumático explotara significa que Jerry no diluyó los gases lo suficiente. Pero, ¿qué provocó la explosión?

Cuando Jerry encontró el orificio del clavo en el neumático, utilizó una especie de lima, una herramienta metálica, para limpiar el neumático y quitar el sello de hule antes de aplicar el nuevo parche y el líquido sellador. Lo último que Jerry recordaba era que estaba sacando las pinzas del orificio del neumático. Lo siguiente que supo es que estaba en el hospital, lleno de heridas. Para resolver este misterio, utilice los siguientes indicios.

* Adaptación autorizada de "The Exploding Tire", por Jay A. Young, CHEM MATTERS, abril de 1988, p. 12. Derechos reservados 1995 American Chemical Society.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Indicios químicos

1. Escriba las ecuaciones balanceadas para la combustión de propano y butano. Los productos son dióxido de carbono y agua.
2. Cuando Harvey infló su neumático ponchado a 35 psi, la composición en volumen de los gases propano y butano está dada por (35 psi/50 psi) $\times$ 100%, es decir, 70%. Cuando Jerry desinfló el neumático por primera ocasión, la presión disminuyó a 15 psi, pero la composición se mantuvo a 70%. Con base en estos hechos, calcule la composición porcentual de propano y butano al final de dos ciclos de purgado desinflado-inflado. ¿Se encuentra el sistema aún dentro del intervalo de explosión?
3. El neumático de Harvey estaba reforzado con acero; explique cómo se pudo haber producido la ignición. (Un neumático reforzado con acero tiene dos cinturones de alambre de acero como refuerzo exterior y dos cinturones de cuerda de poliéster como refuerzo interior.)

Reparador instantáneo de neumáticos.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO

13

Cinética química

Las rapideces de las reacciones químicas varían mucho. La conversión de grafito a diamante en la corteza terrestre puede tardar millones de años en llevarse a cabo. Las reacciones explosivas como las de la dinamita y el TNT, por otro lado, terminan en una fracción de segundo.

SUMARIO

13.1 La rapidez de una reacción
13.2 La ley de rapidez
13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo
13.4 Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura
13.5 Mecanismos de reacción
13.6 Catálisis

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Comenzamos este capítulo con el estudio de la rapidez de una reacción expresada en términos de las concentraciones de los reactivos y productos y la forma en que la rapidez se relaciona con la estequiometría de una reacción. (13.1)
- A continuación, podremos ver cómo se define la ley de rapidez de una reacción de acuerdo con la constante de rapidez y el orden de reacción. (13.2)
- Luego analizaremos la relación entre la concentración de una reacción y el tiempo para los tres tipos de reacciones: de orden cero, de primer orden y de segundo orden. La vida media, que es el tiempo requerido para que la concentración en una reacción disminuya a la mitad de su valor inicial, es útil para distinguir entre reacciones de diferentes órdenes. (13.3)
- Podremos observar que la rapidez de una reacción usualmente se incrementa con la temperatura. La energía de activación, que es la mínima cantidad de energía requerida para iniciar una reacción química, también afecta la rapidez. (13.4)
- Examinaremos el mecanismo de una reacción en términos de sus etapas elementales y veremos que se puede determinar la ley de rapidez a partir del paso más lento o determinante de la reacción. Conoceremos cómo verifican los químicos los mecanismos mediante experimentación. (13.5)
- Por último, estudiaremos el efecto de un catalizador en la rapidez de una reacción. Aprenderemos las características de la catálisis heterogénea, la catálisis homogénea y la catálisis enzimática. (13.6)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

En los capítulos anteriores estudiamos las definiciones básicas de la química y analizamos las propiedades de los gases, los líquidos, los sólidos y las disoluciones. Hemos descrito algunas propiedades moleculares y analizado varios tipos de reacciones con cierto detalle. En este capítulo y en los siguientes estudiaremos más detalladamente las relaciones y las leyes que rigen las reacciones químicas.

¿Cómo podemos predecir si una reacción se llevará o no a cabo? Una vez que una reacción ha iniciado, ¿con cuánta rapidez procede? ¿Cuánto avanzará la reacción antes de detenerse? Las leyes de la termodinámica (que se estudian en el capítulo 17) ayudan a contestar la segunda pregunta. La cinética química, tema de este capítulo, responde la pregunta sobre la rapidez de una reacción. La última pregunta es una de las muchas que se responden mediante el estudio del equilibrio químico, que analizaremos en los capítulos 14, 15 y 16.

13.1 La rapidez de una reacción

La ***cinética química*** es el *área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez, con que ocurre una reacción química.* La palabra "cinética" sugiere movimiento o cambio; en el capítulo 5 definimos la energía cinética como la "energía debida al movimiento de un objeto". En este caso, cinética se refiere a la *rapidez de reacción*, que se refiere al *cambio en la concentración de un reactivo o de un producto respecto del tiempo (M/s).*

Hay muchas razones para estudiar la rapidez de una reacción. Para empezar, existe curiosidad intrínseca respecto de la razón por la que las reacciones ocurren a diferentes rapideces. Algunos procesos, como las etapas iniciales de la visión, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una rapidez muy corta, del orden de 10^{-12} s a 10^{-6} s. Otros, como la polimerización del cemento y la conversión del grafito en diamante, necesitan millones de años para completarse. En un nivel práctico, el conocimiento de la rapidez de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos. Con frecuencia los químicos industriales hacen más énfasis en la aceleración de la rapidez de una reacción que en mejorar su rendimiento.

Sabemos que cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

En la figura 13.1 se ilustra el progreso de una reacción sencilla donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B:

$$\text{A} \longrightarrow \text{B}$$

En la figura 13.2 se muestra la disminución del número de moléculas de A y el incremento en el número de moléculas de B respecto del tiempo. En general, es más conveniente

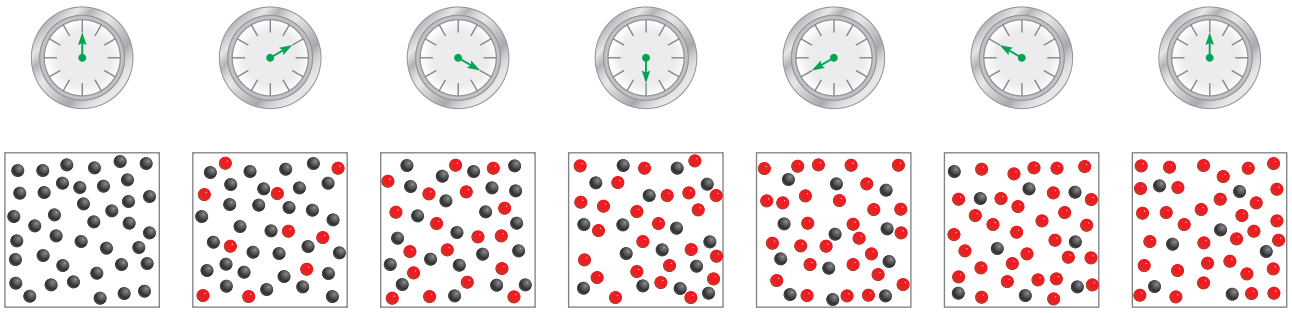


Figura 13.1 *Avance de la reacción A ⟶ B a intervalos de 10 s, durante un periodo de 60 s. Inicialmente sólo están presentes las moléculas de A (esferas grises). Al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (esferas rojas).*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

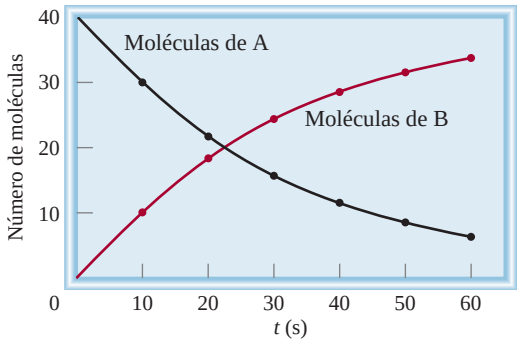


Figura 13.2 *Rapidez de la reacción A ⟶ B representada como la disminución de las moléculas de A con el tiempo y como el incremento de las moléculas de B con el tiempo.*

expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. Así, para la reacción A ⟶ B, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{rapidez} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

Recuerde que Δ denota la diferencia entre el estado final y el inicial.

donde Δ[A] y Δ[B] son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt. Debido a que la concentración de A *disminuye* durante un intervalo, Δ[A] es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva. Por otra parte, la rapidez de formación del producto no requiere un signo de menos porque Δ[B] es una cantidad positiva (la concentración de B *aumenta* con el tiempo). Estas rapideces son rapideces promedio porque representan el promedio durante cierto periodo Δt.

A continuación veremos cómo se mide en forma experimental la rapidez de una reacción. Por definición, sabemos que para determinar la rapidez de una reacción se mide la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo. Para las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Si participan iones, el cambio en la concentración también puede detectarse por medio de mediciones de conductividad eléctrica. Las reacciones con gases se siguen a través de medidas de presión. A continuación consideraremos dos reacciones específicas para las cuales se utilizan diferentes métodos para medir la rapidez de reacción.

Reacción de bromo molecular y ácido fórmico

En disoluciones acuosas, el bromo molecular reacciona con el ácido fórmico (HCOOH) como sigue:

$$\text{Br}_2(ac) + \text{HCOOH}(ac) \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac) + 2\text{H}^+(ac) + \text{CO}_2(g)$$

El bromo molecular tiene un color café rojizo. En la reacción todas las demás especies son incoloras. A medida que progresa la reacción, la concentración de Br_2 disminuye con rapidez, y su color se desvanece (figura 13.3). Esta pérdida de color, y por lo tanto de concentración, se mide fácilmente con un espectrómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el bromo (figura 13.4).

La medición del cambio (disminución) de la concentración de bromo desde un tiempo inicial hasta un tiempo final, permite determinar la rapidez promedio de la reacción durante ese intervalo:

$$\begin{aligned}\text{rapidez promedio} &= -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \\ &= -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}\end{aligned}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Figura 13.3 *De izquierda a derecha: la disminución en la concentración de bromo en el transcurso del tiempo está asociada a una pérdida de color.*

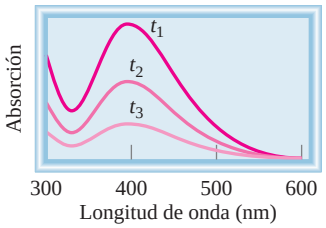


Figura 13.4 *Gráfica de la absorción del bromo contra la longitud de onda. La absorción máxima de la luz visible debida al bromo se presenta a 393 nm. Al avanzar la reacción (t_1 a t_3), la absorción, que es proporcional a $[Br_2]$, disminuye.*

Utilizando los datos de la tabla 13.1 podemos calcular la rapidez promedio del primer intervalo de 50 s como sigue:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.0101 - 0.0120)\ M}{50.0\ \text{s}} = 3.80 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Si seleccionamos como intervalo los primeros 100 s, la rapidez promedio estará dada por:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.00846 - 0.0120)\ M}{100.0\ \text{s}} = 3.54 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Estos cálculos demuestran que la rapidez promedio para la reacción depende del intervalo que seleccionemos.

Al calcular la rapidez promedio de la reacción a intervalos cada vez más cortos, obtenemos la rapidez en un momento específico, lo que proporciona la *rapidez instantánea* de la reacción. En la figura 13.5 se presenta la gráfica de $[Br_2]$ contra el tiempo, con base en los datos mostrados en la tabla 13.1. Gráficamente, la rapidez instantánea de

Tabla 13.1 **Rapideces de reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a 25°C**

Tiempo (s)	$[Br_2]$ (M)	Rapidez (M/s)	$k = \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]}$ (s^{-1})
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

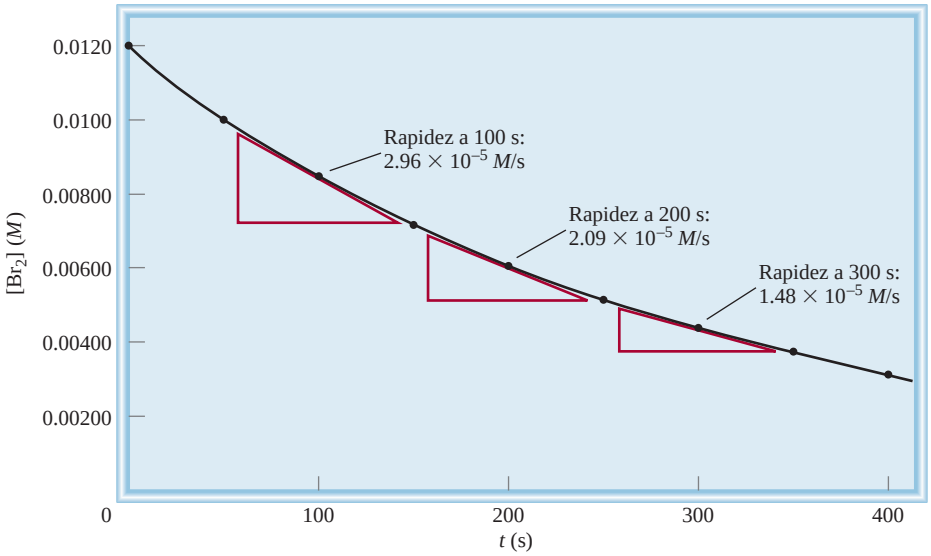


Figura 13.5 *Las rapideces instantáneas de la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a t = 100 s, 200 s y 300 s están dadas por las pendientes de las tangentes correspondientes a esos tiempos.*

100 s después del inicio de la reacción está dada por la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. La rapidez instantánea en cualquier otro momento se determina en forma semejante. Observe que la rapidez instantánea determinada en esta forma siempre tendrá el mismo valor para la misma concentración de reactivos, mientras la temperatura se mantenga constante. No es necesario indicar el intervalo que se utilizó. A menos que se especifique lo contrario, nos referiremos a la rapidez instantánea simplemente como "la rapidez".

La siguiente analogía ayudará a distinguir entre la rapidez promedio y la rapidez instantánea. La distancia en carretera desde San Francisco hasta Los Ángeles es de 512 millas. Si una persona tarda 11.4 horas en llegar de una ciudad a la otra, la rapidez promedio es de 512 millas/11.4 horas, o 44.9 mph. Pero si el automóvil viaja a 55.3 mph durante las primeras 3 h 26 min, entonces la rapidez instantánea del automóvil es de 55.3 mph. En otras palabras, la rapidez instantánea es la rapidez que usted lee en el velocímetro. Observe que la rapidez del automóvil en este ejemplo puede aumentar o disminuir durante el viaje, pero la rapidez instantánea de una reacción siempre disminuye con el tiempo.

La rapidez de la reacción bromo-ácido fórmico también depende de la concentración del ácido fórmico. Sin embargo, al agregar en exceso ácido fórmico a la mezcla de reacción se puede asegurar que la concentración de ácido fórmico permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción. En estas condiciones, el cambio en la cantidad de ácido fórmico presente en la disolución no tiene efecto alguno en la rapidez medida.

Tome como ejemplo el efecto que la concentración de bromo ejerce sobre la rapidez de la reacción. Observe los datos de la tabla 13.1. Compare la concentración del Br_2 y la rapidez de reacción a $t = 50$ s y $t = 250$ s. A $t = 50$ s, la concentración de bromo es de 0.0101 M y la rapidez de la reacción es de 3.52×10^{-5} M/s. A $t = 250$ s, la concentración del bromo es de 0.00500 M y la rapidez de la reacción es de 1.75×10^{-5} M/s. La concentración a $t = 50$ es el doble de la concentración a $t = 250$ s (0.0101 M contra 0.00500 M), y la rapidez de la reacción a $t = 50$ s es el doble de la rapidez a $t = 250$ s (3.52×10^{-5} M/s contra 1.75×10^{-5} M/s). Observamos que a medida que la concentra-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

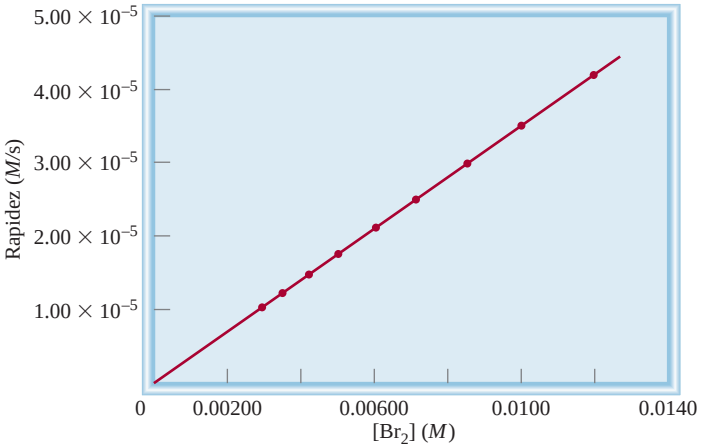


Figura 13.6 *Gráfica de la rapidez contra concentración de bromo molecular para la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico. La relación lineal muestra que la rapidez de reacción es directamente proporcional a la concentración de bromo molecular.*

ción del bromo se duplica, la rapidez de la reacción también lo hace. Por lo tanto, la rapidez es directamente proporcional a la concentración de Br_2, es decir

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &\propto [Br_2] \\ &= k[Br_2] \end{aligned}$$

donde el término k se conoce como ***constante de rapidez***, *una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo*. Esta proporcionalidad directa entre la concentración de Br_2 y la rapidez también se apoya graficando los datos.

En la figura 13.6 se presenta una gráfica de la rapidez contra la concentración de Br_2. El hecho de que esta gráfica sea una línea recta indica que la rapidez es directamente proporcional a la concentración; cuanto mayor es la concentración, mayor es la rapidez. La última ecuación modificada da:

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]}$$

Como veremos, para una determinada reacción, *k* sólo se ve afectada por un cambio en la temperatura.

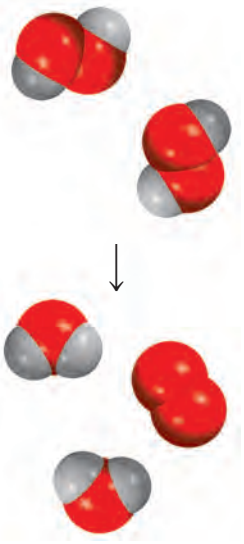
Debido a que la rapidez de reacción tiene las unidades *M*/s y $[Br_2]$ en *M*, en este caso la unidad de k es de 1/s, o s^{-1}. Es importante entender que k *no* se ve afectada por la concentración de Br_2. La rapidez será mayor cuando la concentración sea mayor, y será menor a menores concentraciones de Br_2, pero la *relación* rapidez/$[Br_2]$ permanece igual mientras no cambie la temperatura.

A partir de la tabla 13.1 podemos calcular la constante de rapidez para la reacción. Con base en los datos para $t = 50$ s, escribimos

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]} \\ &= \frac{3.52 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{0.0101\ M} = 3.49 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Podemos utilizar los datos de cualquier valor de t para calcular k. Las pequeñas variaciones en los valores de k que se indican en la tabla 13.1 se deben a desviaciones experimentales en las mediciones de rapidez.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Descomposición del peróxido de hidrógeno

Si uno de los productos o reactivos es un gas, podemos utilizar el manómetro para encontrar la rapidez de la reacción. Considere la descomposición del peróxido de hidrógeno a 20°C:

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

En este caso, la rapidez de descomposición se determina midiendo la rapidez de formación de oxígeno mediante un manómetro (figura 13.7). La presión de oxígeno puede convertirse fácilmente en concentración utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

o

$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

donde n/V da la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, obtenemos

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

La rapidez de la reacción, que está dada por la rapidez de producción de oxígeno, ahora puede escribirse como

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

En la figura 13.8 se muestra el aumento de la presión del oxígeno en el tiempo y la determinación de la rapidez instantánea a 400 min. Para expresar la rapidez en las unidades

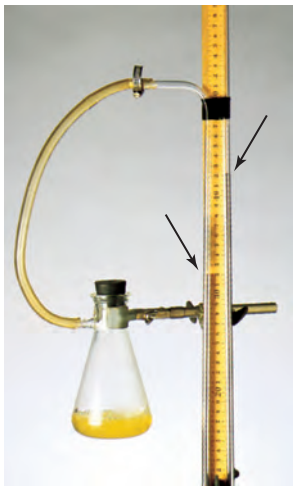


Figura 13.7 *La rapidez de la descomposición del peróxido de hidrógeno se puede medir con un manómetro, el cual muestra el incremento en la presión del oxígeno gaseoso con el tiempo. Las flechas muestran los niveles de mercurio en el tubo en U.*

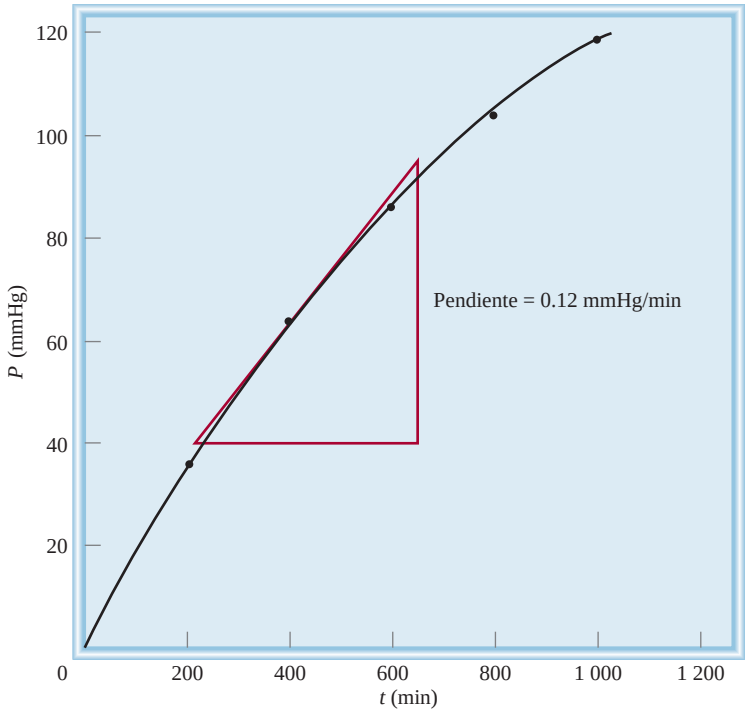


Figura 13.8 *La rapidez instantánea para la descomposición del peróxido de hidrógeno a los 400 min está dada por la pendiente de la tangente multiplicada por 1/*RT.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

comunes de *M*/s, convertimos mmHg/min en atm/s y después multiplicamos la pendiente de la tangente ($\Delta P/\Delta t$) por $1/RT$, como se indica en la ecuación anterior.

Después de la conversión la rapidez es 1.1×10^{-7} *M*/s.

Rapideces de reacción y estequiometría

Hemos visto que para reacciones con estequiometría sencilla del tipo A $\longrightarrow$ B, la rapidez se expresa ya sea en términos de disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, $-\Delta[\text{A}]/\Delta t$, o bien como el aumento de la concentración del producto con el tiempo, $\Delta[\text{B}]/\Delta t$. Para reacciones más complejas, debemos ser muy cuidadosos para escribir la expresión de la rapidez. Considere, por ejemplo, la reacción

$$2\text{A} \longrightarrow \text{B}$$

En ella desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma; esto es, la rapidez con la cual se forma B es la mitad de la rapidez con la cual A desaparece. De esta manera, la rapidez puede expresarse como

$$\text{razón} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \qquad \text{o} \qquad \text{razón} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

la rapidez está dada por

$$\text{razón} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

Los ejemplos 13.1 y 13.2 muestran la forma de escribir las expresiones de rapidez de la reacción y de calcular las rapideces de formación del producto y de desaparición del reactivo.

Ejemplo 13.1

Escriba las expresiones de la rapidez para las siguientes reacciones en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

a) $\text{I}^-(ac) + \text{OCl}^-(ac) \longrightarrow \text{Cl}^-(ac) + \text{OI}^-(ac)$

b) $4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$

c) $\text{CH}_4(g) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(g) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br}(g) + \text{HBr}(g)$

Estrategia Para expresar la rapidez de la reacción en función del cambio en la concentración de un reactivo o producto con el tiempo, necesitamos utilizar el signo adecuado (menos o más) y el recíproco del coeficiente estequiométrico.

Solución *a*) Debido a que todos los coeficientes estequiométricos son iguales a 1,

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{I}^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{OCl}^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Cl}^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{OI}^-]}{\Delta t}$$

b) Aquí los coeficientes son 4, 5, 4 y 6, por lo que

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Problemas similares: 13.5, 13.6.

c) El coeficiente de Br_2 es $\frac{1}{2}$, por lo que para expresar la tasa en términos de la desaparición del dibromuro, multiplicamos por el recíproco del coeficiente $[(\frac{1}{2})^{-1} = 2]$ y obtenemos

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -2\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{Br}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t}$$

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la rapidez para la siguiente reacción:

$$\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 13.2

Considere la siguiente reacción

$$4NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O_5(g)$$

Suponga que en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando con una rapidez de 0.024 *M*/s. *a*) ¿Con qué rapidez se está formando el N_2O_5? *b*) ¿Con qué rapidez está reaccionando el NO_2?

Estrategia Para calcular la rapidez de la formación del N_2O_5 y de la desaparición del NO_2, necesitamos expresar la rapidez de la reacción en términos de los coeficientes estequiométricos, como se hizo en el ejemplo 13.1:

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

Tenemos

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -0.024\ M/\text{s}$$

donde el signo menos indica que la concentración del O_2 está disminuyendo con el tiempo.

Solución *a*) A partir de la expresión de rapidez anterior tenemos

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -2(-0.024\ M/\text{s}) = 0.048\ M/\text{s}$$

b) Aquí tenemos

$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

de manera que

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4(-0.024\ M/\text{s}) = -0.096\ M/\text{s}$$

Problemas similares: 13.7, 13.8.

Ejercicio de práctica Considere la reacción

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 *M*/s. *a*) ¿A qué rapidez se está formando el P_4? *b*) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3?

Revisión de conceptos

Escriba una ecuación balanceada para una reacción en fase gaseosa cuya rapidez esté dada por

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.2 La ley de rapidez

Anteriormente aprendimos que la rapidez de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y que la constante de proporcionalidad k recibe el nombre de constante de rapidez. La ***ley de rapidez*** *expresa la relación de la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia.* Para la reacción general

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la ley de rapidez tiene la forma

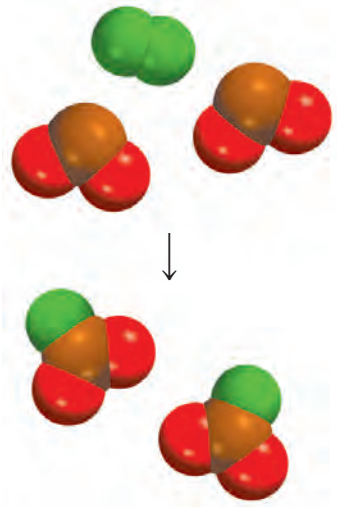
$$\text{rapidez} = k[A]^x[B]^y \tag{13.1}$$

donde x y y son números que se determinan experimentalmente. Observe que, en general, x y y *no* son iguales a los coeficientes estequiométricos a y b. Cuando conocemos los valores de x, y y k, podemos utilizar la ecuación (13.1) para calcular la rapidez de la reacción, dadas las concentraciones de A y B.

Los exponentes x y y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la rapidez de la reacción. Al sumarlos, obtenemos el ***orden de reacción*** global, que se define como *la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de rapidez.* Para la ecuación (13.1), el orden de reacción global es $x + y$. De manera alternativa podemos decir que la reacción es de orden x-ésimo en A, de orden y-ésimo en B y de orden $(x + y)$-ésimo global.

Para determinar la ley de rapidez de una reacción, considere la reacción entre el flúor y el dióxido de cloro:

$$F_2(g) + 2ClO_2(g) \longrightarrow 2FClO_2(g)$$



$F_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 2FClO_2$

Una forma de estudiar el efecto de la concentración de los reactivos sobre la rapidez de la reacción es determinando la dependencia de la *rapidez inicial* de las concentraciones iniciales. Es preferible medir las rapideces iniciales, ya que, según procede la reacción, disminuyen las concentraciones de los reactivos y entonces resulta difícil medir los cambios con exactitud. También puede ocurrir una reacción inversa del tipo

$$\text{productos} \longrightarrow \text{reactivos}$$

la cual introduce un error en la medición de la rapidez. Ambas complicaciones están ausentes durante las primeras etapas de la reacción.

La tabla 13.2 muestra tres mediciones de la rapidez para la formación de $FClO_2$. Si observamos los valores de 1 y 3, notamos que, al duplicarse $[F_2]$ mientras se mantiene constante $[ClO_2]$, la rapidez de la reacción se duplica. Así, la rapidez es directamente proporcional a $[F_2]$. De forma semejante, los datos de 1 y 2 muestran que al cuadruplicar $[ClO_2]$, manteniendo $[F_2]$ constante, la rapidez aumenta cuatro veces, por lo que la rapidez

Tabla 13.2 Datos de rapidez para la reacción entre F_2 y ClO_2

	$[F_2]$ (M)	$[ClO_2]$ (M)	Rapidez inicial (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

también es directamente proporcional a $[ClO_2]$. Estas observaciones se resumen escribiendo la ley de rapidez como

$$\text{rapidez} = k[F_2][ClO_2]$$

Debido a que tanto $[F_2]$ como $[ClO_2]$ están elevados a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto de F_2, de primer orden respecto a ClO_2 y (1 + 1) o de segundo orden global. Observe que $[ClO_2]$ está elevado a la potencia 1 a pesar de que su coeficiente estequiométrico en la ecuación global es 2. La igualdad entre el orden de reacción (primero) y el coeficiente estequiométrico (1) respecto de F_2 en este caso es una coincidencia.

A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial, también podemos calcular la constante de rapidez. Utilizando los primeros datos de la tabla 13.2, escribimos

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{rapidez}}{[F_2][ClO_2]} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-3}\ M/\text{s}}{(0.10\ M)(0.010\ M)} \\ &= 1.2/M \cdot \text{s} \end{aligned}$$

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Suponga, por ejemplo, que para la reacción general $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ tenemos $x = 1$ y $y = 2$. La ley de rapidez para la reacción es [vea la ecuación (13.1)]

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]^2$$

Esta reacción es de primer orden en A, de segundo orden en B y de tercer orden global (1 + 2 = 3). Suponga que inicialmente [A] = 1.0 *M* y [B] = 1.0 *M*. La ley de rapidez indica que si duplicamos la concentración de A, de 1.0 *M* a 2.0 *M*, a [B] constante, la rapidez de la reacción también se duplica:

$$\begin{aligned} &\text{para [A]} = 1.0\ M \qquad \text{rapidez}_1 = k(1.0\ M)(1.0\ M)^2 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad = k(1.0\ M^3) \\ &\text{para [A]} = 2.0\ M \qquad \text{rapidez}_2 = k(2.0\ M)(1.0\ M)^2 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad = k(2.0\ M^3) \\ &\text{Por lo tanto,} \qquad\qquad \text{rapidez}_2 = 2(\text{rapidez}_1) \end{aligned}$$

Por otro lado, si duplicamos la concentración de B de 1.0 *M* a 2.0 *M* con [A] = 1 *M* constante, la rapidez se incrementará por un factor de 4 debido a la potencia 2 en el exponente:

$$\begin{aligned} &\text{para [B]} = 1.0\ M \qquad \text{rapidez}_1 = k(1.0\ M)(1.0\ M)^2 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad = k(1.0\ M^3) \\ &\text{para [B]} = 2.0\ M \qquad \text{rapidez}_2 = k(1.0\ M)(2.0\ M)^2 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad = k(4.0\ M^3) \\ &\text{Por lo tanto,} \qquad\qquad \text{rapidez}_2 = 4(\text{rapidez}_1) \end{aligned}$$

Si, para una cierta reacción, $x = 0$ y $y = 1$, la ecuación de la rapidez será

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= k[\text{A}]^0[\text{B}] \\ &= k[\text{B}] \end{aligned}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Esta reacción es de orden cero en A, de primer orden en B y de primer orden global. El exponente cero indica que la rapidez de esta reacción es *independiente* de la concentración de A. Observe que el orden de una reacción también puede ser fraccionario.

El orden cero no significa que la rapidez sea cero. Sólo que es independiente de la concentración presente de A.

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de rapidez:

1. Las leyes de la rapidez siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por lo tanto, la constante de rapidez de la reacción.
2. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
3. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.

En el ejemplo 13.3 se muestra el procedimiento para la determinación de la ley de rapidez de una reacción.

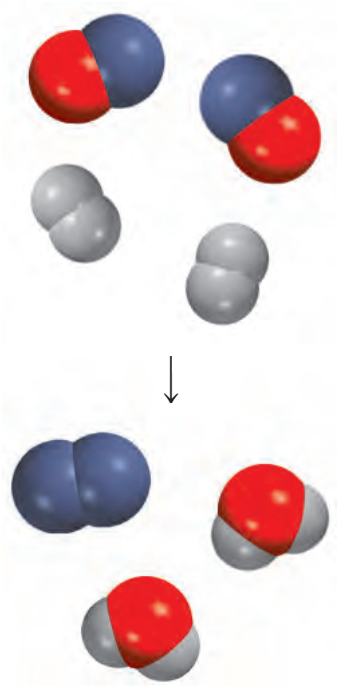
Ejemplo 13.3

La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1 280°C es

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine: *a*) la ley de rapidez, *b*) su constante de rapidez y *c*) la rapidez de la reacción cuando $[NO] = 12.0 \times 10^{-3}$ M y $[H_2] = 6.0 \times 10^{-3}$ M.

Experimento	[NO] (M)	[H_2] (M)	Rapidez inicial (M/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}



$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

Estrategia Se tiene un conjunto de datos de rapideces de reacción y de concentración y se pide que se determine la ley de rapidez y la constante de rapidez. Se supone que la ley de rapidez tiene la forma de

$$\text{rapidez} = k[NO]^x[H_2]^y$$

¿Cómo utilizamos estos datos para determinar x y y? Una vez que se conoce el orden para los reactivos, podemos calcular k a partir de cualquier conjunto de rapideces y concentraciones. Finalmente, la ley de rapidez permite calcular la rapidez a cualquier concentración de NO y H_2.

Solución *a*) Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de H_2, la rapidez se cuadruplica. Si se toma la proporción de las rapideces a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{1.3 \times 10^{-5}\ M/\text{s}} \approx 4 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y}{k(5.0 \times 10^{-3} M)^x(2.0 \times 10^{-3} M)^y}$$

Por lo tanto,

$$\frac{(10.0 \times 10^{-3} M)^x}{(5.0 \times 10^{-3} M)^x} = 2^x = 4$$

o $x = 2$, es decir, la reacción es de segundo orden respecto a NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar $[H_2]$ a [NO] constante se duplica la rapidez. Aquí escribimos la relación como

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{10.0 \times 10^{-5} M/\text{s}}{5.0 \times 10^{-5} M/\text{s}} = 2 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x(4.0 \times 10^{-3} M)^y}{k(10.0 \times 10^{-3} M)^x(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y}$$

(*continúa*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

(*continuación*)

Por lo tanto,

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3}M)^y}{(2.0 \times 10^{-3}M)^y} = 2^y = 2$$

o $y = 1$, es decir, la reacción es de primer orden en H_2. Por lo tanto, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[NO]^2[H_2]$$

lo que muestra que es una reacción de tipo (2 + 1) o de tercer orden global.

b) La constante de rapidez k se calcula utilizando los valores de cualquiera de los experimentos. Reacomodando la ley de rapidez, obtenemos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[NO]^2[H_2]}$$

Los datos del experimento 2 dan como resultado

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{(10.0 \times 10^{-3}\ M)^2(2.0 \times 10^{-3}\ M)}$$
$$= 2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s}$$

c) Utilizando la constante de rapidez conocida y las concentraciones de NO y H_2, escribimos

$$\text{rapidez} = (2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s})(12.0 \times 10^{-3}\ M)^2(6.0 \times 10^{-3}\ M)$$
$$= 2.2 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$$

Comentario Observe que la reacción es de primer orden en relación con H_2, a pesar de que el coeficiente estequiométrico de H_2 en la ecuación balanceada es 2. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación global balanceada.

Problema similar: 13.15.

Ejercicio de práctica La reacción del ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-) es

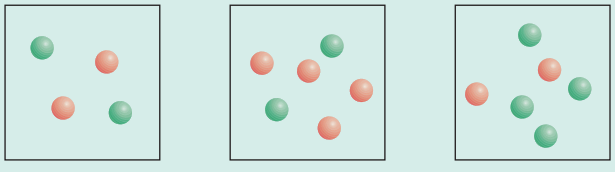
$$S_2O_8^{2-}(ac) + 3I^-(ac) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(ac) + I_3^-(ac)$$

A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}](M)$	$[I^-](M)$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

Revisión de conceptos

Las rapideces relativas para la reacción 2A + B ⟶ productos mostradas en los diagramas *a*)-*c*) son 1:2:4. Las esferas rojas representan moléculas A y las verdes representan moléculas B. Escriba una ley de rapidez para esta reacción.



a) *b*) *c*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Las expresiones de las leyes de la rapidez permiten calcular la rapidez de una reacción a partir de la constante de rapidez y de la concentración de los reactivos. Las leyes de la rapidez también se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el curso de una reacción. Ilustraremos esta aplicación considerando, primero, dos de las leyes de rapidez más comunes, las que se aplican a las reacciones de primer orden global, y las que se aplican a reacciones de segundo orden global.

Reacciones de primer orden

Una ***reacción de primer orden*** es *una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia*. En una reacción de primer orden del tipo

$$\text{A} \longrightarrow \text{producto}$$

la rapidez es

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de rapidez, también conocemos que

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]$$

Para obtener las unidades de k para esta ley de rapidez, escribimos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{A}]} = \frac{M/\text{s}}{M} = 1/\text{s o } \text{s}^{-1}$$

Al combinar las dos primeras ecuaciones para la rapidez, obtenemos

$$-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}] \tag{13.2}$$

Mediante el cálculo, partiendo de la ecuación (13.2), podemos demostrar que

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \tag{13.3}$$

donde ln es logaritmo natural, y $[\text{A}]_0$ y $[\text{A}]_t$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

La ecuación (13.3) puede reordenarse como sigue:

$$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0 \tag{13.4}$$

La ecuación (13.4) tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la recta de la gráfica de la ecuación:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [\text{A}]_t & = & (-k)(t) & + & \ln [\text{A}]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow \ \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m \quad x & + & b \end{array}$$

En la forma diferencial, la ecuación (13.2) se convierte en

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Al reordenarla, tenemos

$$-\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,dt$$

Cuando se integra entre $t = 0$ y $t = t$ se tiene

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [\text{A}]_t - \ln [\text{A}]_0 = -kt$$

o

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

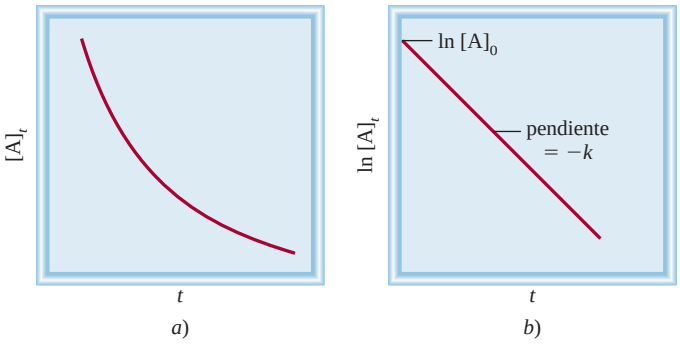


Figura 13.9 *Características de una reacción de primer orden: a) disminución de la concentración del reactivo con el tiempo; b) gráfica de ln* $[A]_t$ *contra t. La pendiente de la línea es igual a* $-k$.

Considere la figura 13.9. Como se podría esperar durante el curso de una reacción, la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo [figura 13.9*a*)]. Para una reacción de primer orden, si elaboramos una gráfica de ln $[A]_t$ contra el tiempo (y contra x), obtenemos una recta con una pendiente igual a $-k$ y una intersección en y igual a $[A]_0$ [figura 13.9*b*)]. Por lo tanto, podemos calcular la constante de rapidez con base en la pendiente de esta gráfica.

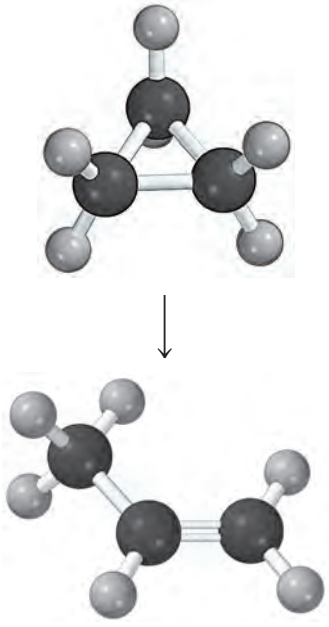
Existen muchas reacciones de primer orden. Un ejemplo lo constituye la descomposición de etano (C_2H_6) en fragmentos altamente reactivos denominados radicales metilo (CH_3):

$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

La descomposición de N_2O_5 también es una reacción de primer orden

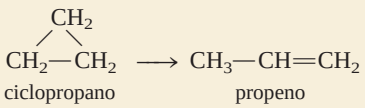
$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

En el ejemplo 13.4 aplicamos la ecuación (13.3) para una reacción orgánica.



Ejemplo 13.4

La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de rapidez de $6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 500°C.



a) Si la concentración inicial de ciclopropano fue de 0.25 *M*, ¿cuál será su concentración después de 8.8 min? *b*) ¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 *M* hasta 0.15 *M*? *c*) ¿Cuánto tiempo (en minutos) tomará transformar 74% del material inicial?

Estrategia La relación entre las concentraciones de un reactivo a diferentes tiempos en una reacción de primer orden está dada por la ecuación (13.3) o (13.4). En *a*) se tiene que $[A]_0 = 0.25\ M$ y se pide que se encuentre el valor de $[A]_t$ después de 8.8 min. En *b*) se pide que se calcule el tiempo que le toma al ciclopropano disminuir su concentración de 0.25 *M* a 0.15 *M*. En *c*) no se dan valores de concentración. Sin embargo, si inicialmente se tiene 100% del compuesto y reacciona 74%, entonces la cantidad restante debe ser (100% − 74%) o 26%. Por lo tanto, la proporción de los porcentajes será igual a la proporción de las concentraciones reales, es decir, $[A]_t/[A]_0 = 26\%/100\%$, o 0.26/1.00.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Solución *a*) Al aplicar la ecuación (13.4) observamos que, puesto que el valor de k está dado en unidades de s^{-1}, primero debemos convertir 8.8 min en segundos

$$8.8 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 528 \text{ s}$$

Escribimos

$$\begin{aligned} \ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(528 \text{ s}) + \ln (0.25) \\ &= -1.74 \end{aligned}$$

Por lo tanto $$[A]_t = e^{-1.74} = 0.18 \, M$$

Observe que en el término $\ln [A]_0$, $[A]_0$ está expresado como una cantidad adimensional (0.25) debido a que no podemos tomar el logaritmo de las unidades.

b) Al usar la ecuación (13.3),

$$\ln \frac{0.15 \, M}{0.25 \, M} = -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 7.6 \times 10^2 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}$$

$$= 13 \text{ min}$$

c) A partir de la ecuación (13.3),

$$\ln \frac{0.26}{1.00} = -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 2.0 \times 10^3 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 33 \text{ min}$$

Problema similar: 13.94.

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de primer orden respecto a A, con una constante de rapidez de $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que A disminuya desde 0.88 M hasta 0.14 M?

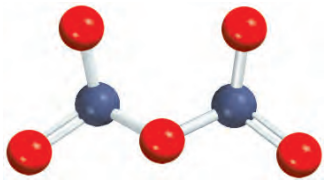
A continuación determinaremos gráficamente el orden y la constante de rapidez de la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4) a 45°C:

$$2N_2O_5(CCl_4) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

En la siguiente tabla se muestran la variación de la concentración de N_2O_5 con el tiempo y los valores correspondientes de $\ln [N_2O_5]$.

t (s)	$[N_2O_5]$ (M)	$\ln [N_2O_5]$
0	0.91	−0.094
300	0.75	−0.29
600	0.64	−0.45
1 200	0.44	−0.82
3 000	0.16	−1.83

Al aplicar la ecuación (13.4), graficamos $\ln [N_2O_5]$ respecto a t, como se muestra en la figura 13.10. El hecho de que los puntos caigan en una recta demuestra que la ley de



N_2O_5

El N_2O_5 se descompone para producir NO_2 (color café).

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

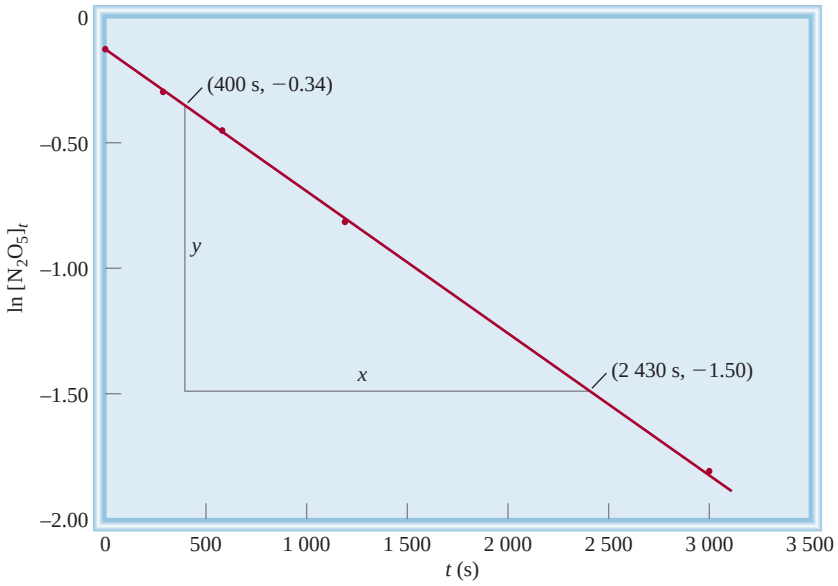


Figura 13.10 *Gráfica de ln $[N_2O_5]_t$ contra tiempo. La constante de rapidez se puede determinar a partir de la pendiente de la línea recta.*

rapidez es de primer orden. A continuación determinamos la constante de rapidez a partir de la pendiente. Seleccionamos dos puntos de la línea distantes entre sí y restamos sus valores y y x como sigue:

$$\begin{aligned}\text{pendiente } (m) &= \frac{\Delta y}{\Delta x} \\ &= \frac{-1.50 - (-0.34)}{(2\,430 - 400)\text{ s}} \\ &= -5.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Debido a que $m = -k$, tenemos que $k = 5.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Para reacciones en fase gaseosa podemos reemplazar los términos de concentración de la ecuación (13.3) con las presiones de los reactivos gaseosos. Considere la reacción de primer orden

$$\text{A}(g) \longrightarrow \text{producto}$$

Al utilizar la ecuación de los gases ideales, escribimos

$$PV = n_\text{A}RT$$

o

$$\frac{n_\text{A}}{V} = [\text{A}] = \frac{P}{RT}$$

Al sustituir $[\text{A}] = P/RT$ en la ecuación (13.3), tenemos

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

La ecuación (13.4) se convierte ahora en

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0 \qquad (13.5)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

En el ejemplo 13.5 se muestra el uso de mediciones de presión para el estudio de la cinética de una reacción de primer orden.

Ejemplo 13.5

Se estudia la rapidez de descomposición del azometano ($C_2H_6N_2$) midiendo la presión parcial del reactivo en función del tiempo:

$$CH_3—N{=}N—CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos a 300°C:

Tiempo (s)	Presión parcial del azometano (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de rapidez.

Estrategia Para comprobar si estos valores son congruentes con una cinética de primer orden, consideraremos que la ley de rapidez de primer orden, integrada tiene una forma lineal, que corresponde a la ecuación (13.4)

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Si la reacción es de primer orden, una gráfica de 1n $[A]_t$ contra t (y contra x) producirá una recta con una pendiente igual a $-k$. Observe que la presión parcial del azometano en cualquier tiempo es directamente proporcional a su concentración en moles por litro ($PV = nRT$, de manera que, $P \propto n/V$). Por lo tanto, sustituimos la presión parcial para encontrar el valor de la concentración [ecuación (13.5)]:

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

donde P_0 y P_t son las presiones parciales del azometano a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente.

Solución Primero construimos la siguiente tabla de t contra ln P_t.

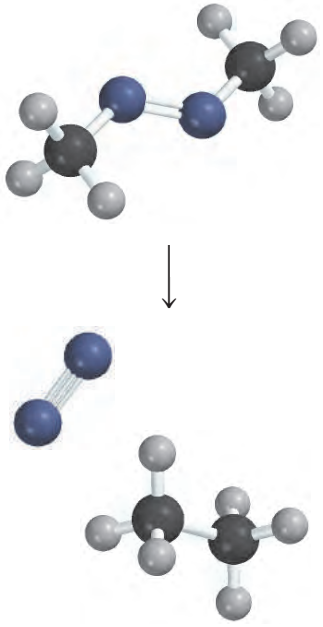
t (s)	ln P_t
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883

La figura 13.11, que se basa en los valores de la tabla, muestra que la gráfica de ln P_t en relación con t produce una recta, por lo que la reacción es de primer orden. La pendiente de la recta está dada por

$$\text{pendiente} = \frac{5.05 - 5.56}{(233 - 33)\ \text{s}} = -2.55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación (13.4), la pendiente es igual a $-k$, por lo que $k = 2.55 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

(continúa)



$C_2H_6N_2 \longrightarrow N_2 + C_2H_6$

Problemas similares: 13.19, 13.20.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

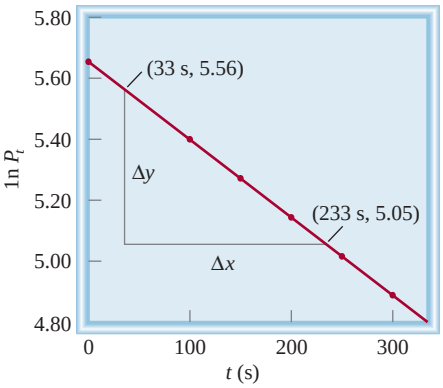


Figura 13.11 *Gráfica de ln P_t en relación con el tiempo de descomposición del azometano.*

(*continuación*)

Ejercicio de práctica El yoduro de etilo (C_2H_5I) en fase gaseosa se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:

$$C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción y la constante de rapidez.

Tiempo (min)	$[C_2H_5I](M)$
0	0.36
15	0.30
30	0.25
48	0.19
75	0.13

Vida media de una reacción

A medida que procede una reacción, la concentración del reactivo o los reactivos disminuye. Otra medición de la rapidez de una reacción, que se relaciona con la concentración y el tiempo, es la ***vida media***, $t_{\frac{1}{2}}$, que es *el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial*. Podemos obtener una expresión de $t_{\frac{1}{2}}$ para una reacción de primer orden de la siguiente manera. A partir de la ecuación (13.3) escribimos

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

A partir de la definición de vida media, cuando $t = t_{\frac{1}{2}}$, $[A]_t = [A]_0/2$, por lo que

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

o

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \qquad (13.6)$$

La ecuación (13.6) indica que la vida media de una reacción de primer orden es *independiente* de la concentración inicial del reactivo. Por lo tanto, toma el mismo tiempo para que la concentración del reactivo disminuya desde 1.0 *M* hasta 0.50 *M* o que disminuya

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

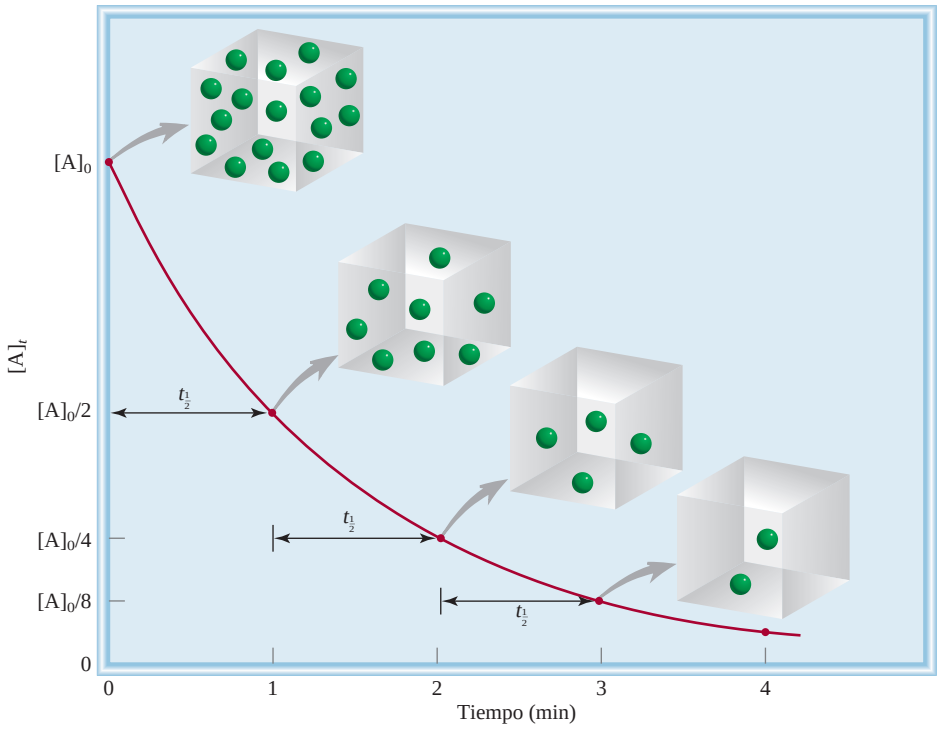


Figura 13.12 *Gráfica de $[A]_t$ respecto del tiempo para la reacción de primer orden A ⟶ productos. La vida media de la reacción es de 1 min. Cada vez que transcurre una vida media, la concentración de A se divide a la mitad.*

desde 0.10 *M* hasta 0.050 *M* (figura 13.12). La medición de la vida media de una reacción es una forma de determinar la constante de rapidez de una reacción de primer orden.

La siguiente analogía resulta de utilidad en la comprensión de la ecuación (13.6). Si un estudiante de bachillerato se tarda cuatro años en graduarse, su vida media en el bachillerato será de dos años. Así, la vida media no se ve afectada por el número de estudiantes que hay. De forma semejante, la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración.

La utilidad de $t_{\frac{1}{2}}$ consiste en que ésta nos da una aproximación de la magnitud de la constante de rapidez: cuanto menor sea la vida media, mayor será *k*. Considere, por ejemplo, dos isótopos radiactivos utilizados en medicina nuclear: ^{24}Na ($t_{\frac{1}{2}} = 14.7$ h) y ^{60}Co ($t_{\frac{1}{2}} = 5.3$ años). Es obvio que la desintegración del isótopo ^{24}Na es más rápida porque tiene una vida media menor. Si iniciamos con 1 g de cada uno de los isótopos, la mayor parte del ^{24}Na se habrá terminado en una semana, en tanto que la muestra de ^{60}Co permanecerá casi intacta.

En el ejemplo 13.6 calculamos la vida media de una reacción de primer orden.

Ejemplo 13.6

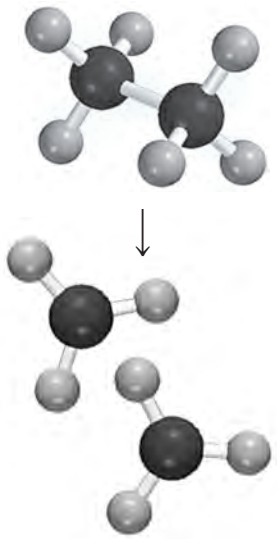
La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de rapidez es de 5.36×10^{-4} s^{-1} a 700°C:

$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3(g)$$

Calcule la vida media de la reacción en minutos.

Estrategia Para calcular la vida media de una reacción de primer orden se necesita la ecuación (13.6). Es preciso realizar una conversión para expresar la vida media en minutos.

(*continúa*)



Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

(*continuación*)

Solución Para una reacción de primer orden, sólo necesitamos la constante de rapidez para calcular la vida media de la reacción. Con base en la ecuación (13.6)

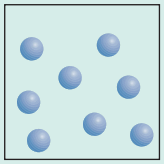
$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}} \\ &= 1.29 \times 10^{3}\ \text{s} \times \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} \\ &= 21.5\ \text{min} \end{aligned}$$

Problema similar: 13.26.

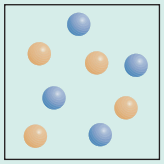
Ejercicio de práctica Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5, estudiada en la página 577.

Revisión de conceptos

Considere la reacción de primer orden A ⟶ B, en la cual las moléculas A (esferas azules) se convierten en moléculas B (esferas amarillas). *a*) ¿Cuál es la vida media y la constante de rapidez para la reacción? *b*) ¿Cuántas moléculas de A y B están presentes en $t = 20$ s y $t = 30$ s?



$t = 0$ s



$t = 10$ s

Reacciones de segundo orden

Una ***reacción de segundo orden*** es *una reacción cuya rapidez depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia*. El tipo más sencillo comprende sólo una clase de molécula como reactivo:

$$\text{A} \longrightarrow \text{producto}$$

donde

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de rapidez

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]^2$$

Como vimos antes, las unidades de k se determinan escribiendo

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{A}]^2} = \frac{M/\text{s}}{M^2} = 1/M \cdot \text{s}$$

Otro tipo de reacción de segundo orden es

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

y la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]$$

La reacción es de primer orden en A y de primer orden en B, por lo que tiene un orden global de 2.

Mediante el cálculo, obtenemos la siguiente expresión para las reacciones de segundo orden del tipo "A ⟶ producto":

La ecuación (13.7) es el resultado de $\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k\int_0^t dt$

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \tag{13.7}$$

La ecuación (13.7) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.13, una gráfica de $1/[\text{A}]_t$ contra t da una recta con una pendiente $= k$ y una intersección $y = 1/[\text{A}]_0$.

Reacciones de seudoprimer orden

El otro tipo de reacción de segundo orden

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$$

y la correspondiente ley de rapidez

$$\text{rapidez} = \text{k}[\text{A}][\text{B}]$$

es realmente más común que la cinética de segundo orden $k[\text{A}]^2$ que ya se mostró. Sin embargo, es considerablemente más difícil de tratar desde el punto de vista matemático. Aunque es posible resolver la forma integrada de la ley de rapidez, un procedimiento común es medir las rapideces de la reacción de segundo orden bajo condiciones de *cinética de seudoprimer orden*.

Si la reacción anterior se lleva a cabo bajo las condiciones en que uno de los reactivos está en gran exceso respecto al otro, entonces la concentración del reactivo en exceso no cambiará apreciablemente durante el curso de la reacción. Por ejemplo, si $[\text{B}] \gg [\text{A}]$ entonces [B] será esencialmente constante, y tenemos

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}] = k_{\text{obs}}[\text{A}]$$

Observe que la ley de rapidez tiene ahora la apariencia de una reacción de primer orden. La constante de rapidez k_{obs}, llamada constante de rapidez de seudoprimer orden, está dada por $k_{\text{obs}} = k[\text{B}]$, donde el subíndice "obs" significa "observada", y k es la constante de rapidez de segundo orden. Si medimos k_{obs} para muchas concentraciones iniciales de B, entonces una gráfica de k_{obs} contra [B] dará una línea recta con una pendiente igual a k.

Anteriormente vimos que la reacción entre el bromo y el ácido fórmico se puede tratar como una reacción de primer orden porque el ácido fórmico está presente en exceso (vea la página 564). Otro ejemplo bien estudiado es la hidrólisis (es decir, reacción con agua) del acetato de etilo para dar ácido acético y etanol:

$$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Como la concentración de agua, el solvente, es alrededor de 55.5 M[1] en comparación con 1 M o menos para el acetato de etilo, $[\text{H}_2\text{O}]$ se puede tratar como constante, de modo que la rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

donde $k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}]$.

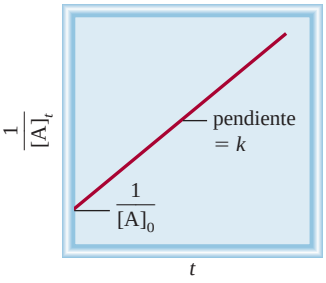


Figura 13.13 *Gráfica de $1/[\text{A}]_t$ respecto de t para una reacción de segundo orden A ⟶ productos. La pendiente de la recta es igual a k.*

[1] En 1 L de una disolución relativamente diluida, la masa de agua es de aproximadamente 1 000 g, de modo que hay 1 000 g/(18.02 g/mol) = 55.5 moles de agua. Por lo tanto, la concentración del agua es de 55.5 M.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Reacción de vida media

Podemos obtener una ecuación para la vida media de una reacción de segundo orden del tipo A ⟶ productos al establecer $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.7).

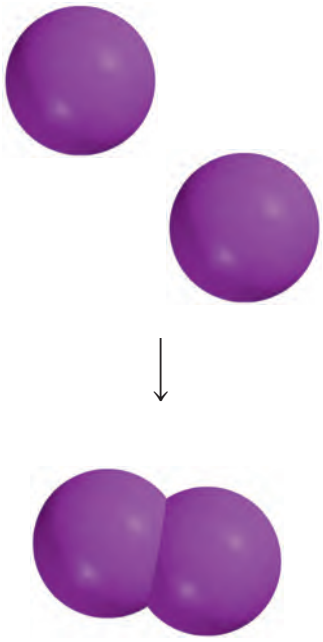
$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

Al despejar para $t_{\frac{1}{2}}$ obtenemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \tag{13.8}$$

Observe que la vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo. Este resultado es lógico porque la vida media debe ser menor en las primeras etapas de la reacción, ya que están presentes más moléculas de reactivo que chocan entre sí. Realizar mediciones de la vida media a diferentes concentraciones iniciales es una forma de distinguir entre una reacción de primer orden y una de segundo orden.

En el ejemplo 13.7 se muestra el análisis cinético de una reacción de segundo orden.



Ejemplo 13.7

En fase gaseosa, los átomos de yodo se combinan para formar yodo molecular.

$$I(g) + I(g) \longrightarrow I_2(g)$$

Esta reacción sigue una cinética de segundo orden y tiene un elevado valor para su constante de rapidez: $7.0 \times 10^9/M \cdot s$ a 23°C. *a*) Si la concentración inicial de I fue de 0.086 *M*, calcule la concentración después de 2.0 min. *b*) Calcule la vida media de la reacción si la concentración inicial de I es de 0.60 *M*, y si es de 0.42 *M*.

Estrategia *a*) La relación entre la concentración de un reactivo a diferentes tiempos está dada por la integral de la ley de rapidez. Debido a que se trata de una reacción de segundo orden, utilizaremos la ecuación (13.7). *b*) Se pide calcular la vida media. La vida media para una reacción de segundo orden está dada por la ecuación (13.8).

Solución *a*) Para calcular la concentración de una especie de una reacción de segundo orden, en determinado tiempo, necesitamos la concentración inicial y la constante de rapidez. Utilizaremos la ecuación (13.7)

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (7.0 \times 10^9/M \cdot s)\left(2.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) + \frac{1}{0.086\ M}$$

donde $[A]_t$ es la concentración a $t = 2.0$ min. Al resolver la ecuación, obtenemos

$$[A]_t = 1.2 \times 10^{-12}\ M$$

Ésta es una concentración tan baja que prácticamente no es detectable. El valor tan alto de la constante de rapidez para la reacción significa que casi todos los átomos de I se combinan después de sólo 2.0 minutos de tiempo de reacción.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

b) Para esta parte necesitamos la ecuación (13.8).
Para $[I]_0 = 0.60\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$
$$= \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot s)(0.60\ M)}$$
$$= 2.4 \times 10^{-10}\ s$$

Para $[I]_0 = 0.42\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot s)(0.42\ M)}$$
$$= 3.4 \times 10^{-10}\ s$$

Verificación Estos resultados confirman que la vida media de una reacción de segundo orden no es constante, sino que depende de la concentración inicial de los reactivos. ¿Tiene sentido que una concentración inicial mayor debería tener una vida media más corta?

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de segundo orden y su constante de rapidez es de $51/M \cdot min$ a 24°C. *a*) Iniciando con $[A]_0 = 0.0092\ M$, ¿cuánto tiempo tomará para que $[A]_t = 3.7 \times 10^{-3}\ M$? *b*) Calcule la vida media de la reacción.

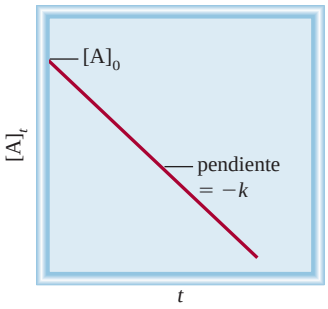


Figura 13.14 *Gráfica de $[A]_t$ contra t para una reacción de orden cero. La pendiente de la recta es igual a $-k$.*

Problemas similares: 13.27, 13.28.

Revisión de conceptos

Considere la reacción A ⟶ productos. La vida media de la reacción depende de la concentración inicial de A. ¿Cuál de los siguientes enunciados no es congruente con la información dada? *a*) La vida media de la reacción disminuye a medida que la concentración inicial aumenta. *b*) Una gráfica de $\ln[A]_t$ contra *t* produce una línea recta. *c*) Duplicar la concentración de A cuadruplica la rapidez.

Reacciones de orden cero

Las reacciones de primero y segundo orden son los tipos de reacciones más conocidas. Las reacciones de orden cero son poco comunes. Para una reacción de orden cero

$$A \longrightarrow \text{producto}$$

la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[A]^0$$
$$= k$$

Recuerde que cualquier número elevado a la potencia de cero es igual a uno.

Por lo tanto, la rapidez de una reacción de orden cero es una *constante*, independiente de la concentración de los reactivos. Mediante el cálculo, podemos demostrar que

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \qquad (13.9)$$

La ecuación (13.9) es el resultado de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k\int_0^t dt$$

La ecuación (13.9) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.14, una gráfica de $[A]_t$ contra *t* forma una recta con una pendiente $= -k$ y una intersección de $y = [A]_0$. Para calcular la vida media de una reacción de orden cero, establecemos $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.9) y obtenemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \qquad (13.10)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

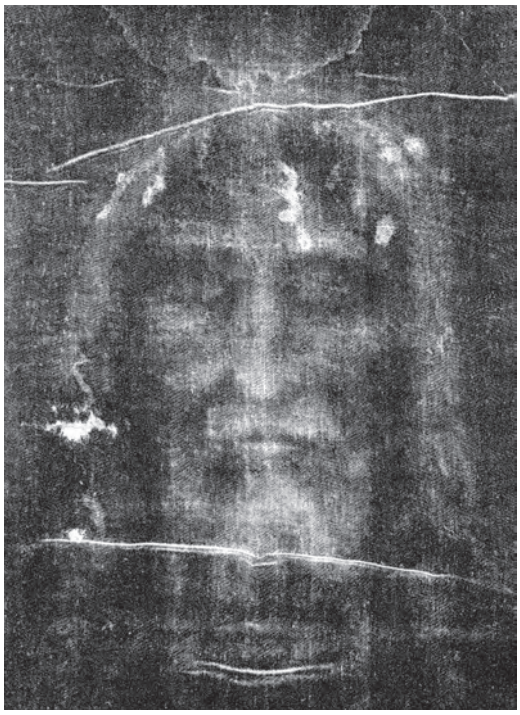
Datación con radiocarbono

¿De qué manera determinan los científicos las edades de los objetos descubiertos en las excavaciones arqueológicas? Si un día alguien le ofrece un manuscrito que supuestamente data del año 1000 a.C., ¿cómo podría tener la certeza de su autenticidad? ¿Una momia encontrada en una pirámide de Egipto *verdaderamente* tendrá 3 000 años de antigüedad? ¿El llamado Sudario de Turín en realidad fue el manto mortuorio de Jesucristo? Por lo general, las respuestas a ésta y otras preguntas similares se pueden encontrar mediante la aplicación de la cinética química y la *técnica de datación con radiocarbono*.

La atmósfera terrestre está siendo constantemente bombardeada por rayos cósmicos de una energía con gran poder de penetración. Estos rayos, que se originan en el espacio exterior, están constituidos por electrones, neutrones y núcleos atómicos. Una de las reacciones importantes que se presentan entre la atmósfera y los rayos cósmicos es la captura de neutrones por el nitrógeno atmosférico (el isótopo nitrógeno-14) para producir el isótopo radiactivo carbono-14 e hidrógeno. Estos átomos de carbono, que son inestables, forman finalmente $^{14}CO_2$, el cual se mezcla con el dióxido de carbono común ($^{12}CO_2$) que hay en el aire. Al desintegrarse el isótopo de carbono-14, emite partículas β (electrones). La rapidez de la desintegración (medida por el número de electrones emitidos por segundo) obedece a la cinética de primer orden. En el estudio de la desintegración radiactiva se acostumbra escribir la ley de rapidez como

$$\text{rapidez} = kN$$

donde k es la constante de rapidez de primer orden y N es el número de núcleos de ^{14}C presentes. La vida media de la desintegración, $t_{\frac{1}{2}}$, es de 5.73×10^3 al año, de manera que la ecuación (13.6) se puede escribir como sigue:



El Sudario de Turín. Durante generaciones se ha suscitado una controversia acerca de si el sudario, una pieza de lino que presenta la imagen de un hombre, fue el manto mortuorio de Jesucristo.

$$k = \frac{0.693}{5.73 \times 10^3 \text{ año}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Muchas de las reacciones de orden cero conocidas ocurren sobre una superficie metálica. Un ejemplo es la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en nitrógeno y oxígeno en presencia del platino (Pt):

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Tenga presente que $[A]_0$ y $[A]_t$ en la ecuación (13.9) se refiere a la concentración de N_2O en la fase gaseosa.

Cuando todos los sitios de unión en el Pt están ocupados, la rapidez se vuelve constante sin importar la cantidad de N_2O presente en la fase gaseosa. Como veremos en la sección 13.6, otra reacción de orden cero es la catálisis enzimática.

Las reacciones de tercer orden y mayores son muy complejas y no se presentan en este libro. En la tabla 13.3 se resume la cinética de las reacciones de primer orden y de segundo orden. La anterior sección de "Química en acción" describe la aplicación de la cinética química para calcular la antigüedad de los objetos.

Los isótopos de carbono-14 entran en la biosfera donde las plantas toman el dióxido de carbono para la fotosíntesis. Los animales se alimentan con las plantas y exhalan carbono-14 como CO_2. Finalmente, el carbono-14 participa en muchos aspectos del ciclo del carbono. El ^{14}C que se pierde por desintegración radiactiva se renueva de manera constante a partir de la producción de nuevos isótopos en la atmósfera. En este proceso de desintegración-renovación se establece un equilibrio dinámico donde la proporción de ^{14}C a ^{12}C permanece constante en la materia viviente. Pero cuando una planta o un animal mueren, el isótopo de carbono-14 en él ya no se renueva, de manera que la proporción disminuye debido a la desintegración del ^{14}C. Este mismo cambio ocurre con los átomos de carbono atrapados en el carbón, el petróleo o la madera preservada en el subsuelo y, por supuesto, en las momias egipcias. Después de varios años, hay proporcionalmente menos núcleos de ^{14}C en una momia que en una persona viva.

En 1955, Willard F. Libby* sugirió que este hecho podría utilizarse para estimar el periodo en que el isótopo de carbono-14 de un espécimen determinado ha seguido desintegrándose sin renovarse. Si se ordena la ecuación (13.3), podemos escribir

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

donde N_0 y N_t son el número de núcleos de ^{14}C presentes a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debido a que la rapidez de desintegración es directamente proporcional al número de núcleos de ^{14}C presentes, la ecuación anterior se puede reescribir como

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_t} \\ &= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4}\ \text{año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento a } t = 0}{\text{rapidez de decaimiento a } t = t} \\ &= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4}\ \text{año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento en una muestra reciente}}{\text{rapidez de decaimiento en una muestra antigua}} \end{aligned}$$

Una vez que conocemos el valor de k y de las rapideces de desintegración para la muestra reciente y la muestra antigua, podemos calcular t, que es la edad de la muestra antigua. Esta ingeniosa técnica está basada en una idea muy simple. Su éxito depende de la exactitud con que se pueda medir la rapidez de decaimiento. En muestras recientes, la proporción $^{14}C/^{12}C$ es cercana a $1/10^{12}$, de manera que el equipo utilizado para medir la desintegración radiactiva debe ser muy sensible. La precisión es más difícil con muestras más antiguas debido a que contienen menos núcleos de ^{14}C. Sin embargo, la datación con radiocarbono se ha convertido en una herramienta de gran valor para estimar la edad de piezas arqueológicas, pinturas y otros objetos que tienen una antigüedad de 1 000 a 50 000 años.

Una reciente aplicación importante de la datación con radiocarbono fue la determinación de la edad del Sudario de Turín. En 1988, tres laboratorios de Europa y Estados Unidos, que trabajaron en muestras de menos de 50 mg del Sudario, demostraron cada uno por su parte, mediante la datación con carbono-14, que el sudario correspondía al periodo entre los años 1260 d.C. y 1390 d.C. Por lo tanto, el Sudario podría no haber sido la manta mortuoria de Jesucristo. Sin embargo, una investigación reciente reportó nueva evidencia que sugiere que el hallazgo fue inválido porque el análisis de datación se basó en contaminantes introducidos por reparaciones en el Sudario en años posteriores. Parece que la controversia continuará durante algún tiempo, y se justifican más pruebas en el Sudario.

* Willard Frank Libby (1908-1980). Químico estadounidense. Recibió el Premio Nobel de Química en 1960 por su trabajo acerca de la datación con carbono radiactivo.

Tabla 13.3 **Resumen de la cinética de las reacciones de orden cero, de primero y de segundo orden**

Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo *vs.* concentración	Vida media
0	rapidez $= k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez $= k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2†	rapidez $= k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

† A ⟶ producto.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

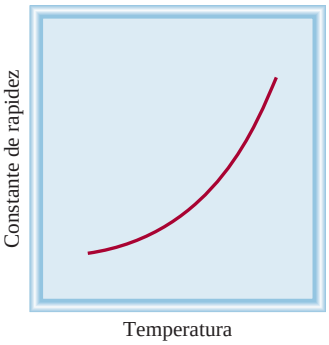


Figura 13.15 *Dependencia de la constante de rapidez respecto de la temperatura. Las constantes de rapidez de la mayor parte de las reacciones se incrementan con el aumento de la temperatura.*

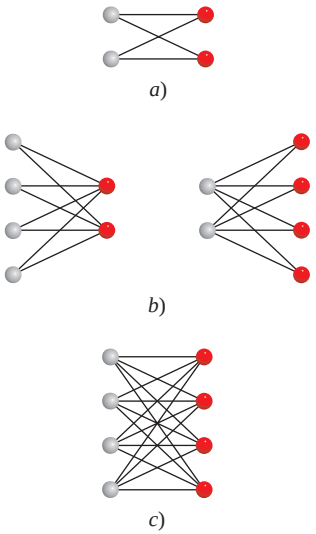


Figura 13.16 *Dependencia del número de colisiones con la concentración. Aquí consideraremos sólo las colisiones A-B, las cuales puedan conducir a la formación de productos. a) Existen cuatro colisiones posibles entre dos moléculas A y dos moléculas B. b) Al duplicar el número de cualquier tipo de molécula (pero no de ambas), el número de colisiones se incrementa a ocho. c) Al duplicar tanto las moléculas de A como las de B, el número de colisiones se incrementa a dieciséis. En cada caso, la colisión entre una esfera roja y una gris sólo se puede contar una vez.*

13.4 Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura

Con muy pocas excepciones, la rapidez de las reacciones aumenta al incrementar la temperatura. Por ejemplo, el tiempo que se requiere para cocer un huevo en agua es mucho menor si la "reacción" se lleva a cabo a 100°C (unos 10 min) que a 80°C (cerca de 30 min). Por lo contrario, una forma efectiva de conservar alimentos consiste en almacenarlos a temperaturas bajo cero, para que disminuya la rapidez de descomposición bacteriana. En la figura 13.15 se ilustra un ejemplo típico de la relación entre la constante de rapidez de una reacción y la temperatura. Para explicar este comportamiento es necesario preguntarnos cómo se inician las reacciones.

La teoría de las colisiones en la cinética química

La teoría cinética molecular de los gases (página 202) establece que las moléculas de los gases chocan frecuentemente unas con otras. Por lo tanto, parece lógico suponer, y en general es cierto, que las reacciones químicas son resultado de las colisiones entre las moléculas de los reactivos. En términos de la *teoría de las colisiones* de la cinética química, es de esperar que la rapidez de una reacción sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares:

$$\text{rapidez} \propto \frac{\text{número de colisiones}}{\text{s}}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la rapidez de reacción con la concentración.

Considere la reacción de moléculas de A con moléculas de B para formar algún producto. Suponga que cada molécula del producto se forma a partir de la combinación directa de una molécula de A con una molécula de B. Si se duplicase la concentración de A, el número de colisiones A-B también se duplicaría, porque para cualquier volumen determinado existiría el doble de moléculas de A que podrían chocar con las moléculas de B (figura 13.16). Como consecuencia, la rapidez aumentaría por un factor de 2. De manera semejante, al duplicar la concentración de las moléculas de B, la rapidez aumentaría al doble. Entonces, la ley de rapidez puede expresarse como

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]$$

La reacción es de primer orden tanto para A como para B y obedece a una cinética de segundo orden.

La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la rapidez y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según la teoría de las colisiones siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas de A y B. Sin embargo, no todas las colisiones permiten que la reacción proceda. Los cálculos basados en la teoría cinética molecular muestran que a presiones y temperaturas normales (1 atm y 298 K), se presentan alrededor de 1×10^{27} colisiones binarias (colisiones entre dos moléculas) en un volumen de 1 mL cada segundo en fase gaseosa. En los líquidos hay todavía más colisiones por segundo. Si cada colisión binaria condujera a un producto, la mayoría de las reacciones se completaría de manera casi instantánea. En la práctica encontramos que las rapideces de las reacciones varían mucho. Esto significa que, en muchos casos, las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción.

Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se romperá en fragmentos por sí misma. Para reaccionar, debe chocar con otra molécula. Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía vibracional. Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuerte que se romperán algunos de los enlaces químicos. Esta fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. Si la energía cinética inicial es pequeña, las

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

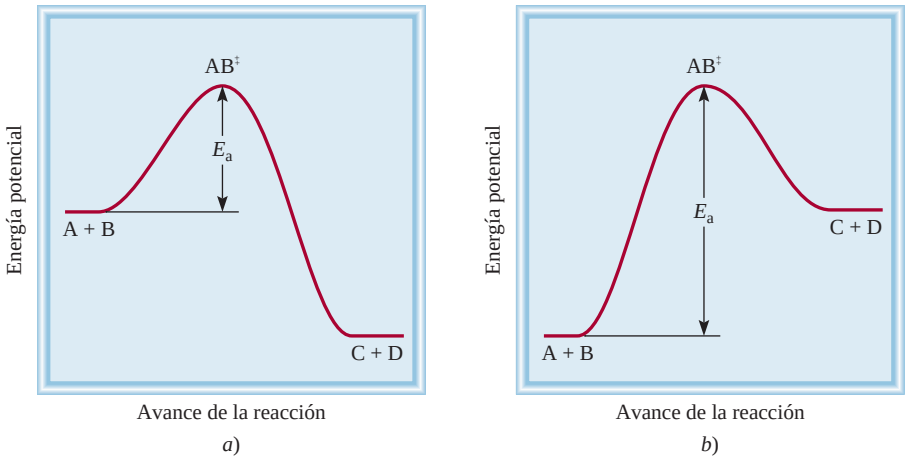


Figura 13.17 *Perfiles de energía potencial para reacciones a) exotérmicas y b) endotérmicas. Estas gráficas muestran el cambio de energía potencial conforme los reactivos A y B se convierten en los productos C y D. El complejo activado ($AB^{\ddagger}$) es una especie altamente inestable con alta energía potencial. La energía de activación está definida por la reacción en el sentido de izquierda a derecha, tanto en a) como en b). Observe que los productos C y D son más estables que los reactivos en a) y menos estables que los reactivos en b).*

moléculas prácticamente rebotarán intactas. En términos energéticos, se dice que existe una energía mínima de choque por debajo de la cual no habrá cambio alguno después del choque. Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios por la colisión.

Suponemos que para que ocurra una reacción, las moléculas que chocan deben tener energía cinética total igual o mayor que la ***energía de activación*** (E_a), que es la *mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química*. Cuando las moléculas chocan, forman un ***complejo activado*** (también denominado ***estado de transición***), *que es una especie transitoria formada por las moléculas de los reactivos como resultado de una colisión, antes de que formen el producto*.

Animación
Energía de activación

En la figura 13.17 se muestran dos perfiles diferentes de energía potencial para la reacción

$$A + B \longrightarrow AB^{\ddagger} \longrightarrow C + D$$

donde $AB^{\ddagger}$ denota un complejo activado formado por la colisión entre A y B. Si los productos son más estables que los reactivos, la reacción se verá acompañada por liberación de calor, es decir, la reacción es exotérmica [figura 13.17*a*)]. Por otra parte, si los productos son menos estables que los reactivos, la mezcla de reacción absorberá calor de los alrededores y tendremos una reacción endotérmica [figura 13.17*b*)]. En ambos casos trazamos una gráfica de energía potencial del sistema reaccionante contra el avance de la reacción. Cualitativamente, estas gráficas muestran los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se van convirtiendo en productos.

Podemos pensar en la energía de activación como una barrera que evita que reaccionen las moléculas menos energéticas. Debido a que en una reacción común el número de moléculas reactivas es muy grande, la rapidez, y por lo tanto la energía cinética de las moléculas, varía mucho. En general, sólo una pequeña fracción de las moléculas que chocan, las que se mueven más rápido, tienen suficiente energía cinética como para superar la energía de activación. Estas moléculas pueden participar, entonces, en la reacción. Ahora es posible explicar el aumento en la rapidez (o la constante de rapidez) con la temperatura: la rapidez de las moléculas obedece a la distribución de Maxwell que se muestra en la figura 5.17. Compare la distribución de las rapideces a dos temperaturas diferentes. Debido a que a mayor temperatura están presentes más moléculas con mayor energía, la rapidez de formación del producto también es mayor a más alta temperatura.

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de rapidez de una reacción respecto de la temperatura se expresa mediante la siguiente ecuación, conocida como la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{13.11}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de los logaritmos naturales (ver el apéndice 4). La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia. Se puede tratar como una constante para un sistema de reacción determinado en un amplio intervalo de temperatura. La ecuación (13.11) muestra que la constante de rapidez es directamente proporcional a A y, por lo tanto, a la frecuencia de las colisiones. Además, debido al signo negativo asociado al exponente E_a/RT, la constante de rapidez disminuye cuando aumenta la energía de activación y aumenta con el incremento de la temperatura. Esta ecuación se expresa de una forma más útil aplicando el logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT}$$

o

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{13.12}$$

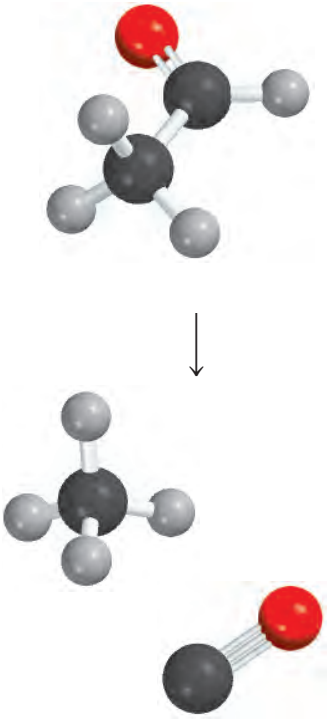
La ecuación (13.12) se ordena como la ecuación de una recta:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \tag{13.13}$$

$$y = m\,x + b$$

Así pues, una gráfica de ln k contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente m es igual a $-E_a/R$ y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es ln A.

En el ejemplo 13.8 se demuestra un método gráfico para determinar la energía de activación de una reacción.



$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

Ejemplo 13.8

Las constantes de rapidez para la descomposición del acetaldehído

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla. Trace una gráfica de ln k contra $1/T$ y determine la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción. Observe que la reacción es de orden "$\frac{3}{2}$" en relación con CH_3CHO, por lo que k tiene como unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s$.

k $(1/M^{\frac{1}{2}} \cdot s)$	T (K)
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

Estrategia Considere la ecuación de Arrhenius escrita como una ecuación lineal

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

La gráfica de ln k contra $1/T$ (y contra x) forma una línea recta con una pendiente igual a $-E_a/R$. Por lo tanto, la energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente de la gráfica.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

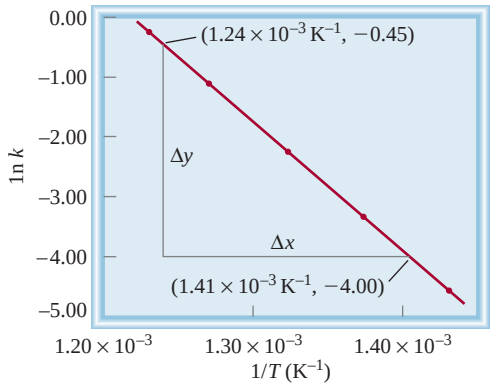


Figura 13.18 *Diagrama de ln k contra 1/T. La pendiente de la recta es igual a* $-E_a/R$.

Solución Primero convertimos los datos en la siguiente tabla

ln k	$1/T$ (K^{-1})
−4.51	1.43×10^{-3}
−3.35	1.37×10^{-3}
−2.254	1.32×10^{-3}
−1.070	1.27×10^{-3}
−0.237	1.23×10^{-3}

La gráfica de estos datos se muestra en la figura 13.18. La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$\text{pendiente} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}} = -2.09 \times 10^4\ \text{K}$$

A partir de la forma lineal de la ecuación (13.13) tenemos

$$\text{pendiente} = -\frac{E_a}{R} = -2.09 \times 10^4\ \text{K}$$

$$E_a = (8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(2.09 \times 10^4\ \text{K})$$
$$= 1.74 \times 10^5\ \text{J/mol}$$
$$= 1.74 \times 10^2\ \text{kJ/mol}$$

Verificación Es importante observar que, a pesar de que la constante de rapidez tiene las unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s}$, la cantidad ln k no tiene unidades (no es posible obtener el logaritmo de una unidad).

Problema similar: 13.40

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

k ($1/M \cdot \text{s}$)	t (°C)
1.87×10^{-3}	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

Una ecuación que relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

rapidez a otra temperatura, si se conoce la energía de activación. Para obtener dicha ecuación empezamos con la (13.12):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Al restar $\ln k_2$ de $\ln k_1$, se tiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \tag{13.14}$$

En el ejemplo 13.9 se muestra el uso de la ecuación que acabamos de obtener.

Ejemplo 13.9

La constante de rapidez de una reacción de primer orden es $3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la constante de rapidez a 350 K si la energía de activación para la reacción es de 50.2 kJ/mol?

Estrategia Una forma modificada de la ecuación de Arrhenius relaciona dos constantes a dos temperaturas diferentes [vea la ecuación (13.14)]. Asegúrese de que las unidades de R y E_a sean congruentes.

Solución Los datos son

$$k_1 = 3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1} \quad k_2 = ?$$
$$T_1 = 298\ K \quad T_2 = 350\ K$$

Al sustituir en la ecuación (13.14)

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3\ J/mol}{8.314\ J/K \cdot mol}\left[\frac{298\ K - 350\ K}{(298\ K)(350\ K)}\right]$$

Convertimos E_a en unidades de J/mol para que coincidan con las unidades de R. Al resolver la ecuación, se tiene

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = -3.01$$
$$\frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = e^{-3.01} = 0.0493$$
$$k_2 = 0.702\ s^{-1}$$

Verificación Se espera que la constante de rapidez sea más grande a mayor temperatura. Por lo tanto, la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 13.42

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de primer orden para la reacción del cloruro de metilo (CH_3Cl) con agua para producir metanol (CH_3OH) y ácido clorhídrico (HCl) es $3.32 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ a 25°C. Calcule la constante de rapidez a 40°C si la energía de activación es de 116 kJ/mol.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

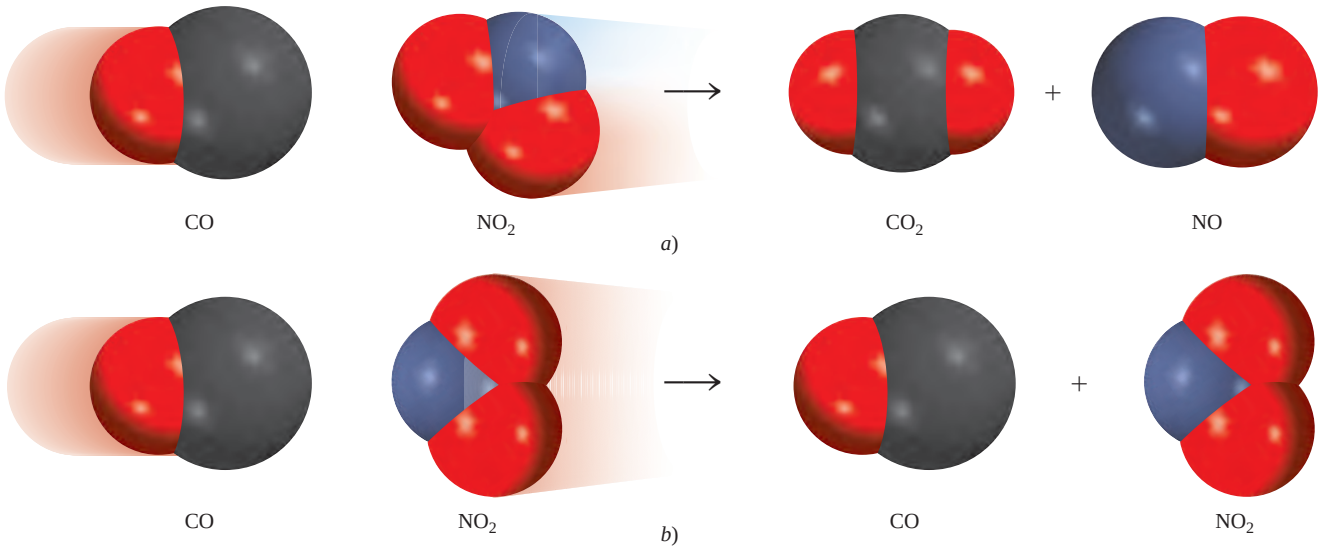


Figura 13.19 *Las orientaciones moleculares mostradas en a) son eficaces y probablemente generarán nuevos productos. Las orientaciones mostradas en b) son ineficaces y no formarán productos.*

Para las reacciones sencillas (por ejemplo, reacciones entre átomos), se iguala el factor de frecuencia (A) en la ecuación de Arrhenius, con la frecuencia de las colisiones entre las especies reactivas. Para reacciones más complejas también debemos considerar el "factor de orientación", es decir, cómo se orientan unas con otras las moléculas reactivas. La reacción entre el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) para formar dióxido de carbono (CO_2) y óxido nítrico (NO) ilustran este punto:

Animación
Orientación de colisión

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Esta reacción es más favorable cuando las moléculas reaccionantes se acercan entre sí de acuerdo con lo que se muestra en la figura 13.19*a*). De lo contrario, se forman pocos productos o ninguno [figura 13.19*b*)]. Para cuantificar el factor de orientación, se modifica la ecuación (13.11) de la manera siguiente:

$$k = pAe^{-E_a/RT} \tag{13.15}$$

donde p es el factor de orientación. El factor de orientación es una cantidad desprovista de unidades; su valor va de 1 para reacciones que involucran átomos como $I + I \longrightarrow I_2$ a 10^{-6} o menos para reacciones que involucran moléculas.

Revisión de conceptos

a) ¿Qué deduce de la magnitud de la energía de activación de una reacción si su constante de rapidez cambia de manera apreciable con un pequeño cambio en la temperatura?
b) Si una reacción ocurre cada vez que dos moléculas reaccionantes colisionan, ¿qué deduce acerca de su factor de orientación y su energía de activación?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.5 Mecanismos de reacción

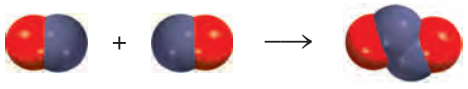
Como mencionamos con anterioridad, una ecuación química global balanceada no indica mucho acerca de cómo se lleva a cabo la reacción. En muchos casos, sólo representa la suma de varias ***etapas elementales*** o *reacciones elementales, una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular*. El término que se utiliza *para la secuencia de etapas elementales que conducen a la formación del producto* es *el* ***mecanismo de reacción***. El mecanismo de reacción es comparable con la ruta que se sigue durante un viaje; la ecuación química global sólo especifica el origen y el destino.

Como ejemplo de un mecanismo de reacción, considere la reacción entre óxido nítrico y oxígeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Sabemos que los productos no se forman directamente como resultado de la colisión de dos moléculas de NO con una molécula de O_2 porque se ha detectado la presencia de N_2O_2 durante el curso de la reacción. Supongamos que la reacción en realidad se lleva a cabo en dos etapas elementales, como sigue:

$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$



$$N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En la primera etapa elemental, dos moléculas de NO chocan para formar una molécula de N_2O_2. Después sigue la reacción entre N_2O_2 y O_2 para formar dos moléculas de NO_2. La ecuación química global, que representa el cambio total, está dada por la suma de las etapas elementales:

La suma de las etapas elementales debe dar como resultado la ecuación global balanceada.

Etapa 1:	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$
Etapa 2:	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
Reacción global:	$2NO + \cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow \cancel{N_2O_2} + 2NO_2$

Las especies como N_2O_2 se llaman ***intermediarios*** porque *aparecen en el mecanismo de la reacción (es decir, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada*. Recuerde que un intermediario siempre se forma en una etapa elemental inicial y se consume en una posterior.

La ***molecularidad de una reacción*** es el *número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental*. Estas moléculas pueden ser las mismas o diferentes. Cada una de las etapas elementales estudiadas es una ***reacción bimolecular***, *una etapa elemental que implica dos moléculas*. Un ejemplo de una ***reacción unimolecular***, *una etapa elemental en la que sólo participa una molécula reaccionante*, es la conversión de ciclopropano en propeno, estudiada en el ejemplo 13.4. Se conocen muy pocas ***reacciones termoleculares***, *reacciones donde participan tres moléculas en una etapa elemental*, debido a que el encuentro simultáneo de tres moléculas es mucho menos probable que una colisión bimolecular.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Las leyes de rapidez y las etapas elementales

El conocimiento de las etapas elementales de una reacción permite deducir la ley de rapidez. Suponga que tenemos la siguiente reacción elemental:

$$\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

Debido a que sólo hay una molécula presente, se trata de una reacción unimolecular. Cuanto mayor sea el número de moléculas de A presentes, mayor será la rapidez de formación del producto. Entonces, la rapidez de una reacción unimolecular es directamente proporcional a la concentración de A, es decir, es de primer orden respecto de A:

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]$$

Para una reacción elemental bimolecular, que involucra las moléculas de A y B

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$$

la rapidez de formación del producto depende de la frecuencia con que choquen A y B, lo que a su vez depende de las concentraciones de A y B. Entonces, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]$$

De igual manera, para una reacción elemental bimolecular del tipo

$$\text{A} + \text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

o

$$2\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

la rapidez se convierte en

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]^2$$

Advierta que la ley de rapidez puede ser escrita directamente a partir de los coeficientes de una etapa elemental.

Los ejemplos anteriores muestran que en una reacción elemental el orden de reacción respecto de cada reactivo es igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química de esa etapa. En general, no es posible decir a simple vista, a partir de una ecuación balanceada, si la reacción ocurre tal como se muestra o en una serie de etapas. Esto se determina en el laboratorio.

Cuando estudiamos una reacción que tiene más de una etapa elemental, la ley de rapidez para el proceso global está dada por el ***paso determinante de la reacción***, que es *la etapa más lenta de la secuencia de etapas que conducen a la formación del producto*.

Una analogía para el paso determinante de la reacción sería el flujo del tránsito en una carretera estrecha. Suponiendo que los automóviles no pueden rebasarse en dicha carretera, la rapidez a la cual viaja un automóvil dependerá del que se mueva más lento.

Los estudios experimentales de los mecanismos de reacción inician con la recolección de datos (mediciones de rapidez). A continuación analizamos los datos para la determinación de la constante de rapidez y del orden de una reacción, y también expresamos la ley de rapidez. Por último, sugerimos un posible mecanismo para la reacción, en términos de etapas elementales (figura 13.20). Las etapas elementales deben satisfacer dos requisitos:

- La suma de las etapas elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción.
- El paso determinante de la reacción debe predecir la misma ley de rapidez que la que se determina de manera experimental.

Recuerde que para proponer (y sustentar) el esquema de una reacción (el mecanismo) debe detectarse la presencia de algunos intermediarios formados en una o más de las etapas elementales.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Figura 13.20 *Secuencia de pasos en el estudio de un mecanismo de reacción.*

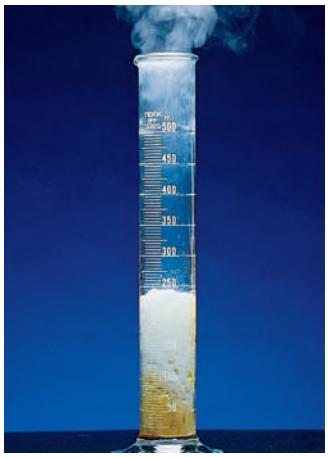


Figura 13.21 *La descomposición del peróxido de hidrógeno está catalizada por el ion yoduro. Se agregaron algunas gotas de un jabón líquido a la disolución para exagerar el desprendimiento de oxígeno gaseoso. (Algunos de los iones yoduro se oxidan para formar yodo molecular, el cual a su vez reacciona con los iones yoduro para formar el ion triyoduro, I_3^- de color café.)*

La descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de yoduro de hidrógeno, a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular, muestran la forma de determinar un mecanismo de reacción a partir de estudios experimentales.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno está promovida por la presencia de iones yoduro (figura 13.21). La reacción global es

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[H_2O_2][I^-]$$

Por lo que la reacción es de primer orden tanto en relación con H_2O_2 como con I^-.

Puede inferirse que la descomposición de H_2O_2 no procede en una sola etapa elemental que corresponda a la ecuación global balanceada. Si así fuera, la reacción sería de segundo orden respecto de H_2O_2 (como resultado de la colisión de dos moléculas de H_2O_2). Además, el ion I^-, que no aparece en la ecuación global, sí lo hace en la expresión de la ley de rapidez. ¿Cómo se explican estos hechos? Primero, podemos explicar la ley de rapidez observada suponiendo que la reacción se lleva a cabo en dos etapas elementales independientes, cada una de las cuales es bimolecular:

$$\text{Paso 1:} \quad H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$$
$$\text{Paso 2:} \quad H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$$

Si, además, suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción se determina a partir de la primera etapa solamente:

$$\text{rapidez} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

donde $k_1 = k$. Observe que el ion IO^- es un intermediario, ya que no aparece en la ecuación global balanceada. A pesar de que el ion I^- tampoco aparece en la ecuación global, el I^- difiere del IO^- en que el primero está presente tanto al inicio de la reacción como cuando se ha completado. La función del I^- es aumentar la rapidez de la reacción, es decir, es un *catalizador*. Discutiremos la catálisis en la sección 13.6. En la figura 13.22 se muestra el perfil de energía potencial para una reacción como la de la descomposición del H_2O_2. Podemos observar que la primera etapa, que es la determinante de la reacción, tiene una energía de activación mayor que la segunda etapa. El intermediario, aunque es lo suficientemente estable para poder observarse, reacciona con rapidez para formar los productos.

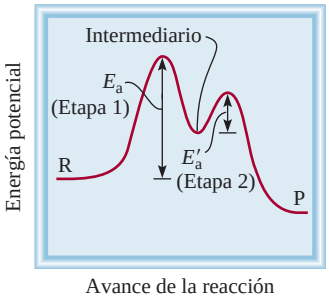


Figura 13.22 *Perfil de energía potencial para una reacción de dos etapas en la cual la primera es el paso determinante de la reacción. R y P representan reactivos y productos, respectivamente.*

La reacción del yoduro de hidrógeno

Un mecanismo de reacción típico es aquel que incluye por lo menos dos etapas elementales, la primera de las cuales es muy rápida, tanto en el sentido de izquierda a derecha de la reacción como en el inverso, comparada con la segunda etapa. Un ejemplo lo constituye la reacción entre hidrógeno molecular y yodo molecular, para producir yoduro de hidrógeno:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[H_2][I_2]$$

Durante muchos años se pensó que la reacción ocurría tal como está escrita, es decir, que era una reacción bimolecular que requería una molécula de hidrógeno y una molécula de yodo, como se mostró en la página 596. Sin embargo, los químicos de la década de 1960 encontraron que el mecanismo real es más complicado. Se propuso un mecanismo de dos etapas:

$$\text{Etapa 1:} \qquad I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$

$$\text{Etapa 2:} \qquad H_2 + 2I \xrightarrow{k_2} 2HI$$

donde k_1, k_{-1} y k_2 son las constantes de rapidez para las reacciones. Los átomos de I son los intermediarios en esta reacción.

Cuando inicia la reacción, hay muy pocos átomos de I presentes. Pero a medida que se disocia el I_2, disminuye su concentración, en tanto que la de I aumenta. Por lo tanto, en la etapa 1, la rapidez de la reacción hacia la derecha disminuye, en tanto que la rapidez de la reacción en el sentido inverso aumenta. Muy pronto se igualan las dos rapideces y se establece un equilibrio químico. Debido a que las reacciones elementales de la etapa 1 son mucho más rápidas que las de la etapa 2, se alcanza el equilibrio antes de que ocurra una reacción significativa con el hidrógeno y, por lo tanto, éste persiste a través de la reacción.

En las condiciones de equilibrio de la etapa 1, la rapidez del proceso en el sentido de la reacción hacia la derecha es igual a la rapidez en el sentido inverso, es decir,

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

o

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

La rapidez de la reacción está dada por el paso lento, el paso determinante de la reacción, que es la etapa 2:

$$\text{rapidez} = k_2[H_2][I]^2$$

Al sustituir la expresión para $[I]^2$ en esta ley de rapidez, se obtiene

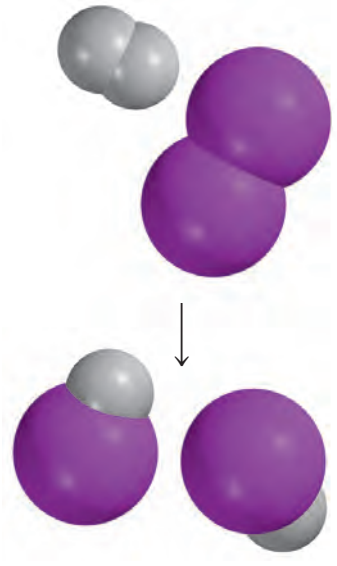
$$\text{rapidez} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2]$$

$$= k[H_2][I_2]$$

donde $k = k_1k_2/k_{-1}$. Como observamos, este mecanismo en dos etapas también proporciona la ley de rapidez correcta para la reacción. Esta concordancia, además de la presencia de los átomos de I como intermediarios, constituye una fuerte evidencia para sustentar a este mecanismo como el correcto.

Por último, observamos que no todas las reacciones tienen un solo paso determinante de la reacción. Una reacción puede tener dos o más etapas igualmente lentas. En general, el análisis de la cinética de dichas reacciones es más complicado.

El ejemplo 13.10 se refiere al estudio del mecanismo de una reacción relativamente sencilla.



$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

El equilibrio químico se analizará en el capítulo 14.

Ejemplo 13.10

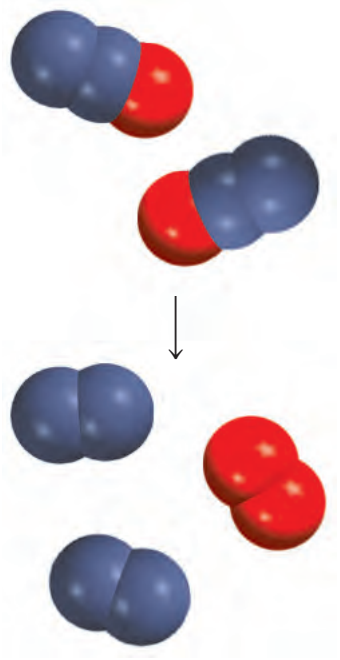
Se cree que la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa se realiza a través de dos etapas elementales:

$$\text{Etapa 1:} \qquad N_2O \xrightarrow{k_1} N_2 + O$$

$$\text{Etapa 2:} \qquad N_2O + O \xrightarrow{k_2} N_2 + O_2$$

(*continúa*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

Problema similar: 13.55.

(*continuación*)

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es rapidez $= k[N_2O]$. *a*) Escriba una ecuación para la reacción global. *b*) Identifique los intermediarios. *c*) ¿Qué puede decirse acerca de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Estrategia *a*) Debido a que la reacción global puede descomponerse en etapas elementales, una vez que se conozcan éstas se podrá escribir la reacción global. *b*) ¿Cuáles son las características de un intermediario? ¿Aparece en la reacción global? *c*) ¿Qué determina cuál etapa elemental es la determinante de la reacción? ¿De qué manera sería útil el conocimiento del paso determinante de la reacción para escribir la ley de rapidez de una reacción?

Solución *a*) Al sumar las ecuaciones de las etapas 1 y 2 se obtiene la reacción global

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

b) Debido a que en la primera etapa elemental se forma el átomo de O y no aparece en la ecuación global balanceada, éste se trata de un intermediario.

c) Si suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción global estará dada por

$$\text{rapidez} = k_1[N_2O]$$

y $k = k_1$.

Verificación Hay dos criterios que se deben cumplir para que un mecanismo propuesto de reacción sea en principio posible: 1) La suma de las etapas individuales (etapas elementales) debe ser la reacción total corregida. 2) La etapa que determina la rapidez (el paso lento) debe tener la misma ley de rapidez que la ley de rapidez determinada experimentalmente.

Ejercicio de práctica Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 ocurre en dos etapas:

$$\text{Etapa 1:} \quad NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$$
$$\text{Etapa 2:} \quad NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$$

La ley de rapidez experimental es rapidez $= k[NO_2]^2$. *a*) Escriba la ecuación para la reacción global. *b*) Identifique el intermediario. *c*) ¿Qué puede decirse de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Revisión de conceptos

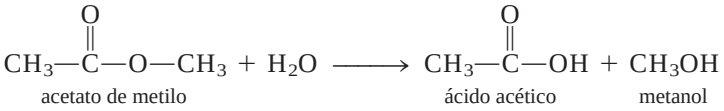
La ley de rapidez para la reacción $H_2 + 2IBr \longrightarrow I_2 + 2HBr$ es rapidez $= k[H_2][IBr]$. Dado que HI es un producto intermedio, escriba un mecanismo de dos etapas para la reacción.

Sustentación experimental de los mecanismos de reacción

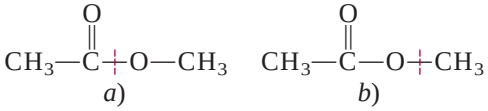
¿Cómo podemos sustentar si es correcto el mecanismo que se propone para una reacción en particular? En el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno se podría intentar detectar la presencia de los iones IO^- por métodos espectroscópicos. La evidencia de su presencia confirmaría el esquema de la reacción. De manera similar, para la reacción del yoduro de hidrógeno, la detección de átomos de yodo confirmaría el mecanismo en dos etapas. Por ejemplo, el I_2 se disocia en átomos cuando se irradia con luz visible. Por lo tanto, podemos predecir que la formación de HI a partir de H_2 y de I_2 aumenta a medida que se eleva la intensidad de la luz, ya que así se incrementa la concentración de átomos de I. En efecto, esto es lo que se observa.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

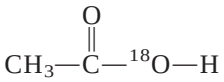
En otro caso, los químicos quisieron saber cuál enlace C—O se rompe durante la reacción entre el acetato de metilo y el agua, con el fin de entender mejor el mecanismo de la reacción



Las dos posibilidades son



Para distinguir entre los esquemas *a*) y *b*), los químicos utilizaron agua que contenía el isótopo de oxígeno-18, en vez del agua común (que contiene el isótopo oxígeno-16). Cuando se utilizó agua con oxígeno-18, sólo el ácido acético formado contenía oxígeno-18:



Por lo tanto, la reacción debe haber ocurrido a través del esquema de ruptura de *a*), ya que el producto formado mediante el esquema *b*) retendría los dos átomos de oxígeno originales.

Otro ejemplo lo constituye la fotosíntesis, el proceso mediante el cual las plantas verdes producen glucosa a partir de dióxido de carbono y agua

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Una pregunta que surgió en los estudios iniciales de la fotosíntesis fue si el oxígeno molecular provenía del agua, del dióxido de carbono, o de ambos. Al utilizar agua que contenía el isótopo oxígeno-18 se demostró que el oxígeno liberado provenía del agua y no del dióxido de carbono, ya que el O_2 contenía sólo isótopos de ^{18}O. Este resultado confirmó el mecanismo de que las moléculas de agua "se rompen" por acción de la luz:

$$2H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

donde $h\nu$ representa la energía de un fotón. Los fotones y los electrones se utilizan para que se lleven a cabo reacciones que están desfavorecidas energéticamente, pero que son necesarias para el crecimiento y las funciones de las plantas.

Estos ejemplos proporcionan cierta idea de cómo los químicos deben tener inventiva para estudiar los mecanismos de reacción. Sin embargo, para reacciones complejas es casi imposible probar el hecho de que un mecanismo en particular sea el único.

13.6 Catálisis

Como vimos antes, en la descomposición del peróxido de hidrógeno la rapidez de reacción depende de la concentración de iones yoduro I^- a pesar de que no aparecen en la ecuación global. Se mencionó que el I^- actúa como catalizador para la reacción. Un ***catalizador*** es *una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción mediante la disminución de la energía de activación*. Lo hace mediante una trayectoria alternativa de una reacción. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario con el reactivo, pero se regenera en alguna de las etapas subsiguientes, por lo que no se consume en la reacción.

Animación
Catálisis

Un incremento en la temperatura también aumenta la rapidez de la reacción. Sin embargo, a mayor temperatura los productos formados pueden experimentar otras reacciones y, por lo tanto, reducir el rendimiento.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

En la preparación de oxígeno molecular en el laboratorio, se calienta una muestra de clorato de potasio, como se muestra en la figura 4.13*b*). La reacción es

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Sin embargo, este proceso de descomposición térmica es muy lento en ausencia de un catalizador. La rapidez de descomposición puede aumentarse drásticamente agregando una pequeña cantidad del catalizador dióxido de manganeso(IV) (MnO_2), un polvo de color negro. Al final de la reacción es posible recuperar todo el MnO_2, de la misma manera que todos los iones I^- permanecen después de la descomposición del H_2O_2.

Para ampliar la analogía del tránsito, la adición de un catalizador puede compararse con la construcción de un túnel a través de una montaña para comunicar dos poblaciones que antes estaban unidas por medio de una carretera tortuosa sobre la montaña.

Un catalizador acelera una reacción al proporcionar una serie de etapas elementales con cinéticas más favorables que las que existen en su ausencia. A partir de la ecuación (13.11) sabemos que la constante de rapidez k (y, por lo tanto, la rapidez) de una reacción depende del factor de frecuencia A y de la energía de activación E_a; cuanto mayor sea A, o menor E_a, mayor será la rapidez. En muchos casos, un catalizador aumenta la rapidez disminuyendo la energía de activación de una reacción.

Supongamos que la siguiente reacción tiene cierta constante de rapidez k y una energía de activación E_a.

$$A + B \xrightarrow{k} C + D$$

En presencia de un catalizador, no obstante, la constante de rapidez es k_c (denominada *constante de rapidez catalítica*):

$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D$$

A partir de la definición de un catalizador,

$$\text{rapidez}_{\text{catalizada}} > \text{rapidez}_{\text{sin catalizar}}$$

Un catalizador disminuye la energía de activación tanto para la reacción planteada de izquierda a derecha como para la inversa.

En la figura 13.23 se observan los perfiles de energía potencial para ambas reacciones. Observe que las energías totales de los reactivos (A y B) y de los productos (C y D) no se alteran por el catalizador; la única diferencia entre las dos es una disminución de la energía de activación de E_a a E_a'. Debido a que la energía de activación de la reacción inversa también disminuye, un catalizador aumenta la rapidez de la reacción inversa exactamente igual a como lo hace con la directa.

Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la rapidez: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

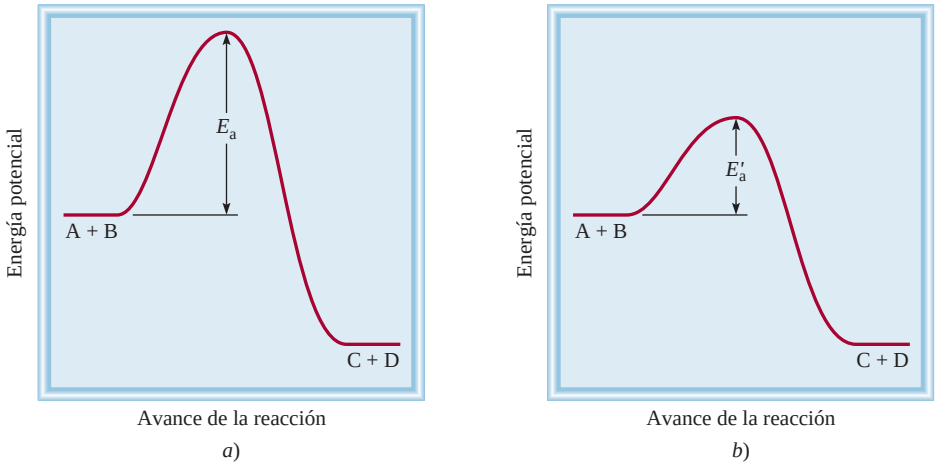
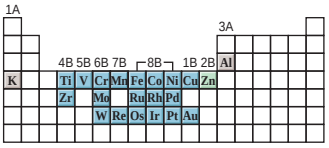


Figura 13.23 *Comparación entre la barrera de la energía de activación de una reacción sin catalizar y la misma reacción con un catalizador. El catalizador hace descender la barrera energética pero no afecta la energía real de los reactivos o los productos. Aunque los reactivos y productos son los mismos en ambos casos, los mecanismos de reacción y las leyes de rapidez son diferentes en a) y b).*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Catálisis heterogénea

En la *catálisis heterogénea*, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, especialmente en la síntesis de muchos compuestos químicos. Aquí describiremos tres ejemplos específicos de catálisis heterogénea que intervienen en la producción anual de millones de toneladas de productos químicos en escala industrial.



Metales y compuestos derivados de ellos que se utilizan con mayor frecuencia en la catálisis heterogénea.

La síntesis de Haber del amoniaco

El amoniaco es una sustancia inorgánica de gran valor que se utiliza en la industria de los fertilizantes, en la manufactura de explosivos y en muchas otras áreas. A finales del siglo XIX, muchos químicos se esforzaron por sintetizar amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. La fuente de nitrógeno atmosférico es prácticamente inagotable, y el hidrógeno gaseoso se produce con facilidad pasando vapor sobre carbón calentado:

$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

El hidrógeno también puede obtenerse como subproducto de la refinación del petróleo.

La formación de NH_3 a partir de N_2 y de H_2 es exotérmica:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.6\ \text{kJ/mol}$$

Pero la rapidez de la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente. Para que una reacción sea una operación práctica a gran escala, debe proceder con una rapidez apreciable *y* debe dar un alto rendimiento del producto deseado. Al aumentar la temperatura se acelera la reacción anterior, pero al mismo tiempo se promueve la descomposición de moléculas de NH_3 en N_2 y H_2, lo que reduce el rendimiento de NH_3.

En 1905, después de probar literalmente con cientos de compuestos a varias temperaturas y presiones, Fritz Haber descubrió que el hierro, más un pequeño porcentaje de óxidos de potasio y aluminio, cataliza la reacción del hidrógeno con el nitrógeno para producir amoniaco, aproximadamente a 500°C. Este procedimiento se conoce como el *proceso Haber*.

En la catálisis heterogénea, la superficie del catalizador sólido por lo general es el sitio donde se lleva a cabo la reacción. La etapa inicial en el proceso Haber implica la disociación del N_2 y del H_2 en la superficie del metal (figura 13.24). Aunque las especies disociadas no son en realidad átomos libres porque están unidos a la superficie del metal, éstos son muy reactivos. Las dos moléculas de reactivos se comportan de manera muy diferente sobre la superficie del catalizador. Los estudios han demostrado que el H_2 se disocia en hidrógeno atómico a temperaturas de −196°C (el punto de ebullición del nitrógeno líquido). Por otra parte, las moléculas de nitrógeno se disocian aproximadamente a

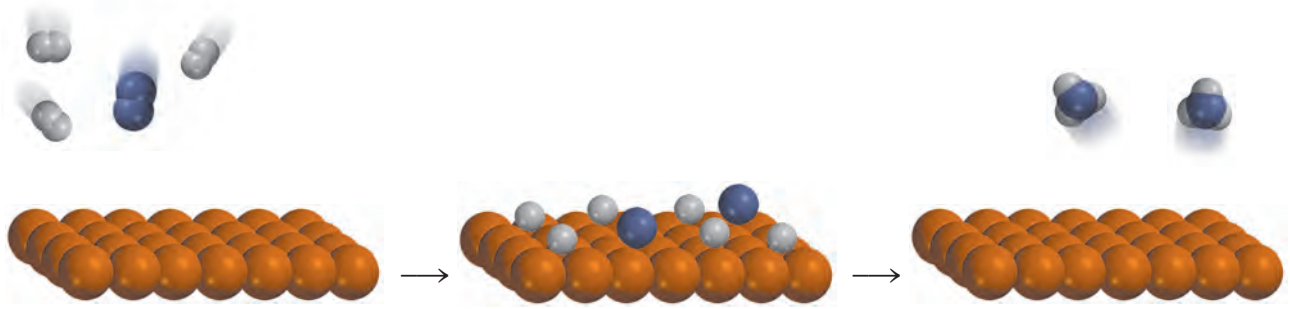


Figura 13.24 *La acción catalítica en la síntesis del amoniaco. Primero las moléculas H_2 y N_2 se unen a la superficie del catalizador. Esta interacción debilita los enlaces covalentes de las moléculas y, por último, ocasiona que se disocien. Los átomos de H y de N, altamente reactivos, se combinan para formar moléculas de NH_3, que abandonan la superficie.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Figura 13.25 *Catalizador de platino-rodio utilizado en el proceso Ostwald.*

500°C. Los átomos de N y de H, que son muy reactivos, y se combinan con rapidez a altas temperaturas para producir las moléculas deseadas de NH_3:

$$N + 3H \longrightarrow NH_3$$

La fabricación del ácido nítrico

El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. El método industrial más importante para la producción del ácido nítrico es el *proceso Ostwald*.[2] Las materias primas, amoniaco y oxígeno molecular, se calientan en presencia de un catalizador de platino-rodio (figura 13.25), aproximadamente a 800°C:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

El óxido nítrico formado se oxida rápidamente (sin catálisis) a dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma tanto ácido nitroso como ácido nítrico:

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Por calentamiento, el ácido nitroso se convierte en ácido nítrico como sigue:

$$3HNO_2(ac) \longrightarrow HNO_3(ac) + H_2O(l) + 2NO(g)$$

El NO generado puede recircularse para producir el NO_2 de la segunda etapa.

Convertidores catalíticos

A altas temperaturas, dentro del motor de un automóvil en marcha, el nitrógeno y el oxígeno gaseosos reaccionan para formar óxido nítrico:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

[2] Wilhelm Ostwald (1853-1932). Químico alemán. Realizó contribuciones importantes a la cinética química, termodinámica y electroquímica. Desarrolló el proceso industrial para preparar ácido nítrico que ahora lleva su nombre. Recibió el Premio Nobel de Química en 1909.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

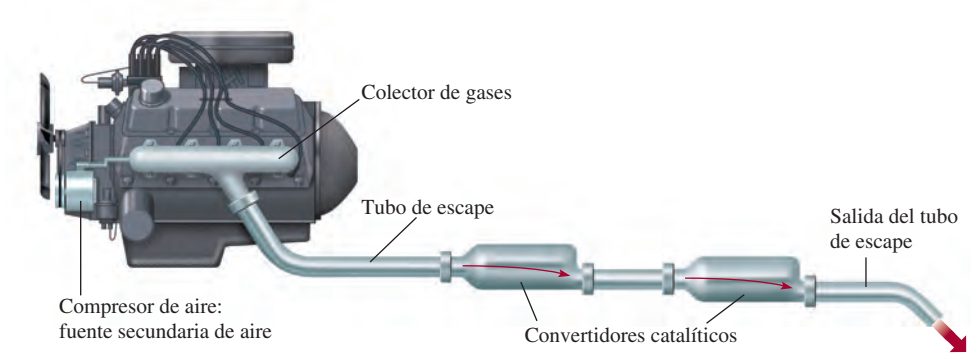


Figura 13.26 *Convertidor catalítico de dos etapas para automóviles.*

Cuando se libera a la atmósfera, el NO se combina rápidamente con el O_2 para formar NO_2. El dióxido de nitrógeno y otros gases emitidos por los automóviles, como monóxido de carbono (CO) y varios hidrocarburos que no se quemaron, hacen de las emisiones de un automóvil una fuente importante de contaminación del aire.

La mayor parte de los automóviles nuevos están equipados con convertidores catalíticos (figura 13.26). Un convertidor catalítico eficiente tiene dos propósitos: oxidar el CO y los hidrocarburos que no se quemaron hasta CO_2 y H_2O y reducir el NO y el NO_2 a N_2 y O_2. Los gases calientes de emisión, a los que se les inyecta aire, pasan a través de la primera cámara de un convertidor para acelerar la combustión completa de los hidrocarburos y disminuir la emisión de CO. (En la figura 13.27 se muestra un corte transversal de un convertidor catalítico.) Sin embargo, debido a que las altas temperaturas aumentan la producción de NO, se requiere una segunda cámara que contiene un catalizador diferente (un metal de transición o un óxido de un metal de transición, como CuO o Cr_2O_3) que, trabajando a menor temperatura, disocia el NO en N_2 y O_2 antes de que los gases sean expulsados por el escape.

Catálisis homogénea

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida. Por ejemplo, la reacción de acetato de etilo con agua para formar ácido acético y etanol ocurre en forma demasiado lenta para ser medida.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}C_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

En ausencia del catalizador, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[CH_3COOC_2H_5]$$

Ésta es una reacción de seudoprimer orden analizada antes.

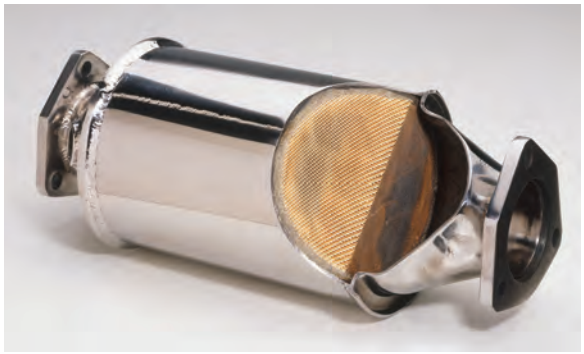


Figura 13.27 *Vista transversal de un convertidor catalítico. Los lechos contienen platino, paladio y rodio, que catalizan la conversión de CO e hidrocarburos en dióxido de carbono y agua.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Sin embargo, la reacción puede ser catalizada por un ácido. En presencia de ácido clorhídrico, la rapidez es mayor y la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k_c[CH_3COOC_2H_5][H^+]$$

Observe que debido a que $k_c > k$, la rapidez está determinada sólo por la fracción de la reacción que está catalizada.

La catálisis homogénea también puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Un ejemplo conocido de reacciones catalizadas en fase gaseosa es el proceso en una cámara de plomo que durante muchos años fue el método más importante para la manufactura de ácido sulfúrico. Utilizando azufre como materia prima, se esperaría que la producción de ácido sulfúrico ocurriera según las siguientes etapas:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$H_2O(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Sin embargo, en realidad el dióxido de azufre no se convierte directamente en trióxido de azufre; la oxidación resulta más eficiente cuando se lleva a cabo en presencia del catalizador dióxido de nitrógeno:

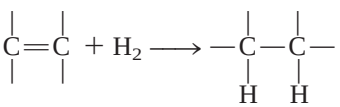
$$2SO_2(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) + 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Reacción global: $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

Observe que no existe pérdida neta de NO_2 en la reacción global, por lo que el NO_2 cumple con los requisitos de ser un catalizador.

En años recientes, los químicos han dedicado gran esfuerzo en el desarrollo de una clase de compuestos metálicos que sirvan como catalizadores homogéneos. Estos compuestos son solubles en varios disolventes orgánicos, por lo tanto, son capaces de catalizar reacciones en la misma fase en la que están disueltos los reactivos. Muchos de los procesos que catalizan son orgánicos. Por ejemplo, un compuesto de rodio, de color rojo violeta, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, cataliza la conversión de un doble enlace carbono-carbono a un enlace sencillo, como sigue:

Esta reacción es importante en la industria de los alimentos. Convierte las "grasas insaturadas" (compuestos que contienen muchos enlaces C═C) en "grasas saturadas" (compuestos que contienen pocos o ningún enlace C═C).



La catálisis homogénea tiene algunas ventajas sobre la catálisis heterogénea. Por una parte, las reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, lo que reduce los costos de producción y minimiza la descomposición de productos a altas temperaturas. Además, los catalizadores homogéneos pueden diseñarse para funcionar selectivamente para un tipo de reacción en particular y son más baratos que los metales preciosos (platino y oro, por ejemplo), que se utilizan en la catálisis heterogénea.

Catálisis enzimática

De todos los procesos complicados que han evolucionado en los sistemas vivos, el más sorprendente, y al mismo tiempo esencial, es la catálisis enzimática. Las ***enzimas*** son *catalizadores biológicos*. Lo más asombroso de las enzimas no sólo es que pueden aumentar la rapidez de las reacciones bioquímicas por factores que van de 10^6 a 10^{18}, sino que también son altamente específicas. Una enzima actúa sólo sobre determinadas moléculas, llamadas *sustratos* (es decir, reactivos), mientras que deja el resto del sistema sin afectar. Se ha calculado que una *célula* viva promedio puede contener alrededor de 3 000 enzimas

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

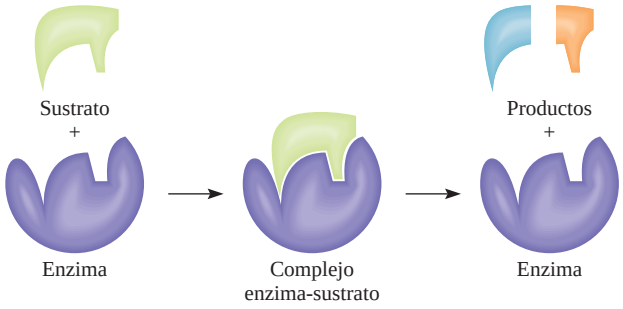


Figura 13.28 *Modelo de la cerradura y la llave para la especificidad de una enzima hacia las moléculas del sustrato.*

diferentes, cada una de las cuales cataliza una reacción específica en la que un sustrato se convierte en los productos adecuados. La catálisis enzimática es homogénea porque el sustrato y la enzima están presentes en disolución acuosa.

Básicamente, una enzima es una molécula grande de una proteína que contiene uno o más *sitios activos* donde se llevan a cabo las interacciones con los sustratos. En forma estructural, estos sitios son complementarios de las moléculas de un sustrato específico, de la misma forma que una llave embona en una cerradura en particular. De hecho, la idea de una estructura rígida de una enzima, que se une sólo con moléculas con cuya forma embona exactamente en el sitio activo, es la base de una de las primeras teorías sobre la catálisis enzimática, conocida como teoría de la "cerradura y la llave", desarrollada en 1894 por el químico alemán Emil Fischer[3] (figura 13.28). La hipótesis de Fischer explica la especificidad de las enzimas, pero está en contradicción con la evidencia experimental de que una misma enzima se une con sustratos de diferentes tamaños y formas. En la actualidad, los químicos saben que la molécula de una enzima (o por lo menos su sitio activo) tiene un alto grado de flexibilidad estructural, lo que le permite modificar su forma para acomodar más de un tipo de sustrato. En la figura 13.29 se muestra un modelo molecular de una enzima en acción.

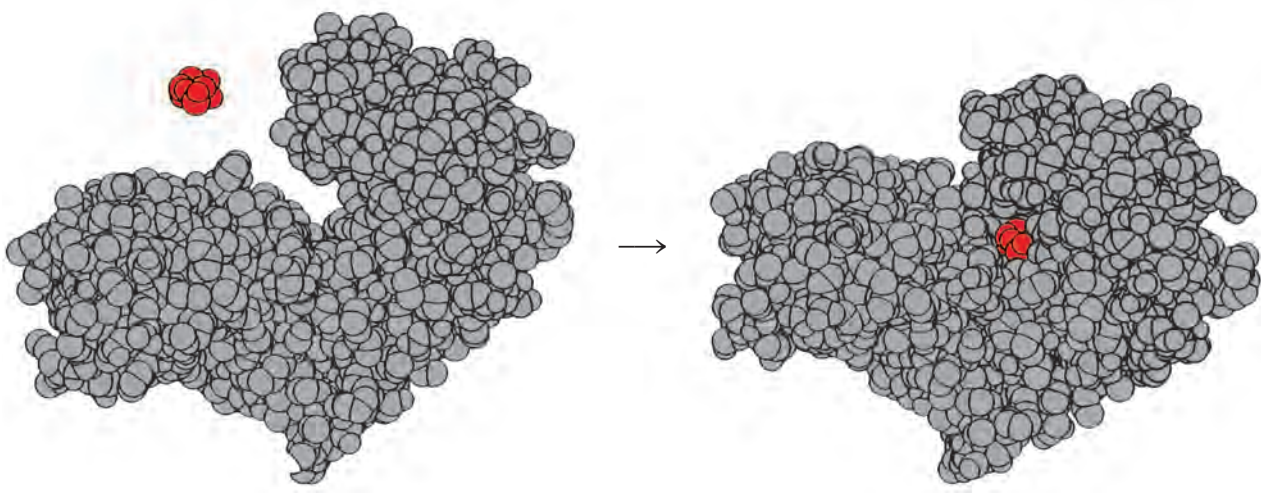


Figura 13.29 *De izquierda a derecha: la unión de una molécula de glucosa (rojo) con la hexoquinasa (una enzima de la ruta metabólica). Observe cómo la región del sitio activo encierra la glucosa después de la unión. Con frecuencia, las geometrías tanto del sustrato como del sitio activo se alteran para acoplarse entre sí.*

[3] Emil Fischer (1852-1919). Químico alemán. Es reconocido por muchos como el químico orgánico más grande del siglo XIX. Realizó importantes contribuciones en el ámbito de la síntesis de los azúcares y otras moléculas importantes. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1902.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

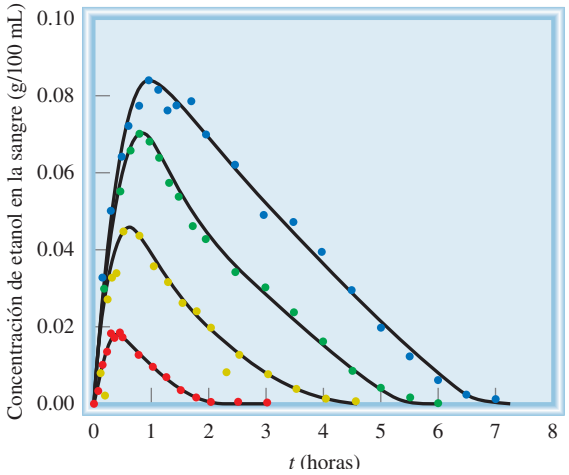
QUÍMICA en Acción

Farmacocinética

La cinética química es muy importante para entender la absorción, la distribución, el metabolismo y la excreción de medicamentos por el cuerpo. En este sentido, la farmacocinética es el estudio de lo que el cuerpo le hace a un fármaco (en oposición a la farmacodinámica, que es el estudio de lo que un fármaco le hace al organismo). El conocimiento de las rapideces de absorción y distribución de un medicamento es esencial para lograr y mantener las dosificaciones adecuadas, así como para entender el mecanismo de acción.

Las concentraciones de fármaco se miden usualmente en el plasma sanguíneo o la orina, en varias ocasiones, para dar una gráfica de concentración del fármaco contra tiempo. Al absorberse la sustancia en el torrente sanguíneo, se distribuye a los diversos tejidos y órganos del cuerpo y simultáneamente se elimina mediante una combinación de excreción y metabolismo (biotransformación), todo lo cual ocurre con diferentes rapideces, dependiendo del fármaco. La suma de todos estos procesos es el mecanismo de administración y distribución del fármaco. Como el fármaco se debe distribuir entre diferentes órganos y viajar entre tejido acuoso (sangre y orina) y lipídico (grasa), y como en muchos procesos biológicos participan las enzimas, el comportamiento cinético de orden cero para el fármaco es mucho más común en la farmacocinética que en la cinética de reacciones en disolución homogénea. Por ejemplo, la descomposición del etanol por la enzima alcohol-deshidrogenasa es de orden cero en el etanol.

Usualmente, la absorción de un fármaco es más rápida que su eliminación, lo cual da una elevación de mayor pendiente en la concentración que en la declinación, que es más gradual. La



Concentración de etanol en sangre contra tiempo, después de la administración oral de varias dosis: rojo (14 g), amarillo (28 g), verde (42 g), azul (56 g).

concentración efectiva mínima (CEM) es la concentración mínima necesaria para que el fármaco proporcione el efecto terapéutico deseado. La *concentración tóxica mínima* (CTM) es la concentración del fármaco a la cual se vuelve tóxico o tiene otros efectos laterales indeseados que superan el beneficio del fárma-

El tratamiento matemático de la cinética enzimática es muy complejo, incluso si se conocen las etapas básicas implicadas en la reacción. A través de las siguientes etapas elementales se muestra un esquema simplificado:

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES}$$

$$\mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

donde E, S y P representan la enzima, el sustrato y el producto, y ES es el intermediario enzima-sustrato. Con cierta frecuencia se supone que la formación de ES y su descomposición en las moléculas de enzima y sustrato es un proceso rápido, y que el paso determinante de la reacción es la formación del producto. (Esto es similar a la formación de HI analizado en la página 596.)

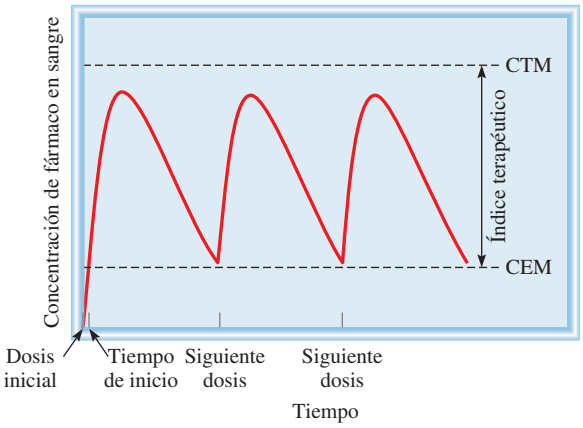
En general, la rapidez para dichas reacciones está dada por la ecuación

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[\mathrm{P}]}{\Delta t} = k_2[\mathrm{ES}]$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

co. Considerándolas juntas, la CEM y la CTM definen el *índice terapéutico*, y uno de los objetivos de la farmacocinética es determinar el régimen de dosificación que mantiene la concentración del fármaco dentro del índice terapéutico, es decir, por arriba de la CEM pero por debajo de la CTM. Por ejemplo, la mayoría de antibióticos como la amoxicilina tienen un índice terapéutico relativamente amplio, pero los medicamentos anticoagulantes como el Coumadin® tienen un índice terapéutico estrecho. La determinación de la dosificación correcta se basa en la cinética de la administración del fármaco, así como en la rapidez de desaparición debida a descomposición, biotransformación y excreción. A menudo esta dosificación dependerá del peso del cuerpo de la persona, porque el volumen de sangre será aproximadamente proporcional al peso del cuerpo, y la concentración del fármaco dependerá del volumen de distribución (la sangre en este caso), así como de la cantidad administrada de fármaco. Los médicos y las enfermeras se refieren a las tablas de dosificación en referencias como *Physician's Desk Reference* (PDR), que se basan en estudios de farmacocinética.

El *tiempo de inicio* es el tiempo necesario después de la administración del fármaco para que la concentración llegue a la CEM y entre al índice terapéutico. A veces el médico prescribirá una primera dosis mayor (*dosis de carga*), para reducir el tiempo de inicio. Después de eso, el fármaco se debe administrar a intervalos para mantener la concentración dentro del índice terapéutico, dando un perfil característico de "dientes de sierra" de concentración de fármaco contra tiempo. La dosificación se continúa durante el tiempo por el que se necesite el fármaco; sin embargo, las adaptaciones fisiológicas al fármaco pueden exigir un ajuste en el régimen. Para algunas sustancias (ciertos esteroides, por ejemplo), la dosificación se disminuye en forma gradual en vez de detenerla abruptamente, con objeto de evitar perturbaciones en el sistema.



Concentración de fármaco en sangre en función del tiempo. La concentración del fármaco aumenta después de su administración, y luego disminuye al metabolizarse y excretarse. Este proceso se repite cuando se administra la siguiente dosis, dando a la gráfica su característica forma de "dientes de sierra".

La concentración del intermediario ES es proporcional a la cantidad presente del sustrato, y una gráfica de la rapidez contra la concentración del sustrato suele formar una curva como la que se observa en la figura 13.30. Al inicio, la rapidez aumenta rápidamente al incrementarse la concentración del sustrato. Sin embargo, sobre ciertos niveles de concentración, todos los sitios activos están ocupados y la reacción se vuelve de orden cero respecto del sustrato. En otras palabras, la rapidez permanece constante, aun cuando se aumente la concentración del sustrato. Por todo esto, la rapidez de formación del producto depende sólo de qué tan rápido se rompe el intermediario ES y no del número de moléculas de sustrato presentes.

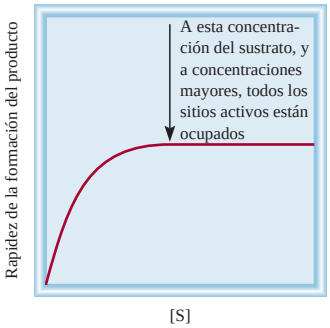


Figura 13.30 *Gráfica de la rapidez de la formación del producto contra la concentración del sustrato en una reacción catalizada por una enzima.*

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa respecto a la catálisis: *a*) E_a es más baja para una reacción catalizada. *b*) ΔH°_{reac} es menor para una reacción catalizada. *c*) Una reacción catalizada tiene un mecanismo diferente.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ecuaciones clave

$\text{rapidez} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$	(13.1)	Expresiones de la ley de rapidez. La suma $(x + y)$ da el orden global de la reacción.
$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$	(13.3)	Relación entre concentración y tiempo para una reacción de primer orden.
$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0$	(13.4)	Ecuación para la determinación gráfica de k para una reacción de primer orden.
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	(13.6)	Vida media para una reacción de primer orden.
$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0}$	(13.7)	Relación entre concentración y tiempo para una reacción de segundo orden.
$k = Ae^{-E_a/RT}$	(13.11)	La ecuación de Arrhenius que expresa la dependencia existente entre la constante de rapidez y la energía de activación y temperatura.
$\ln k = \left(-\frac{E_\text{a}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$	(13.13)	Ecuación para la determinación gráfica de la energía de activación.
$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_\text{a}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$	(13.14)	Relaciones de las constantes de rapidez a dos temperaturas diferentes.

Resumen de conceptos

1. La rapidez de una reacción química se manifiesta en el cambio de la concentración de los reactivos o productos con relación al tiempo. La rapidez no es constante, sino que varía continuamente a medida que cambia la concentración.
2. La ley de rapidez es una expresión que relaciona la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y las concentraciones de los reactivos, elevadas a las potencias apropiadas. La constante de rapidez k para determinada reacción cambia sólo con la temperatura.
3. El orden de una reacción respecto de determinado reactivo es la potencia a la cual está elevada la concentración de dicho reactivo en la ley de rapidez. El orden global de una reacción es la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ley de rapidez. La ley de rapidez y el orden de reacción no se pueden determinar a partir de la estequiometría de la ecuación global de la reacción; deben determinarse experimentalmente. Para una reacción de orden cero, la rapidez de reacción es igual a la constante de rapidez.
4. La vida media de una reacción (el tiempo que tarda para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad) puede utilizarse para determinar la constante de rapidez de una reacción de primer orden.
5. De acuerdo con la teoría de las colisiones, una reacción se lleva a cabo cuando las moléculas chocan con la energía suficiente, denominada energía de activación, como para romper los enlaces e iniciar la reacción. La constante de rapidez y la energía de activación se relacionan mediante la ecuación de Arrhenius.
6. La ecuación global balanceada para una reacción debe ser la suma de una serie de reacciones simples, llamadas etapas elementales. La serie completa de etapas elementales para una reacción constituye el mecanismo de reacción.
7. Si una etapa de un mecanismo de reacción es mucho más lenta que el resto, ésta será el paso determinante de la reacción.
8. Por lo general, un catalizador acelera una reacción al disminuir el valor de E_a. Un catalizador puede recuperarse sin cambio al final de la reacción.
9. En la catálisis heterogénea, que es de gran importancia industrial, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en la misma fase. Las enzimas son los catalizadores en los sistemas vivos.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Términos básicos

Catalizador, p. 599
Cinética química, p. 563
Complejo activado, p. 589
Constante de rapidez (k), p. 567
Energía de activación (E_a), p. 589
Enzima, p. 604
Estado de transición, p. 589
Etapas (o pasos) elementales, p. 594
Intermediario, p. 594
Ley de rapidez, p. 571
Mecanismo de reacción, p. 594
Molecularidad de una reacción, p. 594
Orden de reacción, p. 571
Paso determinante de la reacción, p. 595
Rapidez de reacción, p. 563
Reacción bimolecular, p. 594
Reacción de primer orden, p. 575
Reacción de segundo orden, p. 583
Reacción termolecular, p. 594
Reacción unimolecular, p. 594
Vida media ($t_{\frac{1}{2}}$), p. 580

Preguntas y problemas

La rapidez de una reacción

Preguntas de repaso

13.1 ¿Cuál es el significado de la rapidez de una reacción química? ¿Cuáles son las unidades para la rapidez de una reacción?

13.2 ¿Cuál es la diferencia entre rapidez promedio y rapidez instantánea? ¿Cuál de las dos rapideces proporciona una medida sin ambigüedades de la rapidez de una reacción? ¿Por qué?

13.3 ¿Cuáles son las ventajas de medir la rapidez inicial de una reacción?

13.4 Proponga dos reacciones que sean muy lentas (que tarden varios días o más en completarse) y dos reacciones que sean muy rápidas (reacciones que se completen en unos cuantos minutos o segundos).

Problemas

13.5 Escriba las expresiones de rapidez de reacción para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos:

a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

b) $5Br^-(ac) + BrO_3^-(ac) + 6H^+(ac) \longrightarrow 3Br_2(ac) + 3H_2O(l)$

13.6 Escriba las expresiones de rapidez para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos:

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

13.7 Considere la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el óxido nítrico (NO) reacciona a una rapidez de 0.066 *M*/s. *a)* ¿Cuál es la rapidez de formación del NO_2? *b)* ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el oxígeno molecular?

13.8 Considere la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el hidrógeno molecular reacciona a una rapidez de 0.074 *M*/s. *a)* ¿Cuál es la rapidez de formación del amoniaco? *b)* ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular?

Ley de rapidez

Preguntas de repaso

13.9 Explique el significado que tiene la ley de rapidez de una reacción.

13.10 ¿Cuáles son las unidades de las constantes de rapidez para reacciones de cero, primer y segundo orden?

13.11 Considere la reacción de orden cero: A $\longrightarrow$ producto. *a)* Escriba la ley de rapidez para la reacción. *b)* ¿Cuáles son las unidades de la constante de rapidez? *c)* Dibuje una gráfica de la rapidez de la reacción contra [A].

13.12 ¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de rapidez de una reacción?: *a)* concentración de los reactivos, *b)* naturaleza de los reactivos, *c)* temperatura.

Problemas

13.13 La ley de rapidez para la reacción

$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

está dada por rapidez $= k[NH_4^+][NO_2^-]$. A 25°C la constante de rapidez es $3.0 \times 10^{-4}/M \cdot$ s. Calcule la rapidez de la reacción a esa temperatura si $[NH_4^+] = 0.26\ M$ y $[NO_2^-] = 0.080\ M$.

13.14 Con los datos de la tabla 13.2 calcule la rapidez de la reacción en el momento en que $[F_2] = 0.010\ M$ y $[ClO_2] = 0.020\ M$.

13.15 Considere la reacción

$$A + B \longrightarrow \text{productos}$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de la reacción y calcule la constante de rapidez:

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

[A] (*M*)	[B] (*M*)	Rapidez (*M*/s)
1.50	1.50	3.20×10^{-1}
1.50	2.50	3.20×10^{-1}
3.00	1.50	6.40×10^{-1}

13.16 Considere la siguiente reacción

$$X + Y \longrightarrow Z$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360 K, *a*) determine el orden de la reacción y *b*) determine la rapidez inicial de desaparición de X cuando su concentración es 0.30 *M* y la de Y es 0.40 *M*.

Rapidez inicial de desaparición de X (*M*/s)	[X] (*M*)	[Y] (*M*)
0.053	0.10	0.50
0.127	0.20	0.30
1.02	0.40	0.60
0.254	0.20	0.60
0.509	0.40	0.30

13.17 Determine el orden global de las reacciones a las que se aplican las siguientes leyes de rapidez: *a*) rapidez = $k[NO_2]^2$, *b*) rapidez = k, *c*) rapidez = $k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$, *d*) rapidez = $k[NO]^2[O_2]$.

13.18 Considere la reacción

$$A \longrightarrow B$$

La rapidez de la reacción es 1.6×10^{-2} *M*/s cuando la concentración de A es de 0.35 *M*. Calcule la constante de rapidez si la reacción es: *a*) de primer orden respecto de A y *b*) de segundo orden respecto de A.

13.19 El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación

$$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$$

Determine el orden de reacción y la constante de rapidez con base en las siguientes presiones, que se midieron cuando la reacción se llevó a cabo a 430°C en un recipiente a volumen constante.

Tiempo (s)	$P_{C_4H_8}$ (mmHg)
0	400
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

13.20 Se estudió la siguiente reacción en fase gaseosa a 290°C observando el cambio de la presión en función del tiempo, en un recipiente a volumen constante:

$$ClCO_2CCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$$

Determine el orden de la reacción y la constante de rapidez, con base en los siguientes datos:

Tiempo (s)	*P* (mmHg)
0	15.76
181	18.88
513	22.79
1 164	27.08

donde *P* es la presión total.

Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Preguntas de repaso

13.21 Escriba una ecuación que relacione la concentración de un reactivo A a $t = 0$ con la concentración a $t = t$, para una reacción de primer orden. Defina todos los términos y proponga sus unidades. Haga lo mismo para una reacción de segundo orden.

13.22 Defina vida media. Escriba la ecuación que relaciona la vida media de una reacción de primer orden con la constante de rapidez.

13.23 Escriba las ecuaciones que relacionan la vida media de una reacción de segundo orden con la constante de rapidez. ¿Cómo se distingue de la ecuación para una reacción de primer orden?

13.24 En el caso de una reacción de primer orden, ¿cuánto tiempo tomará para que la concentración del reactivo disminuya hasta una octava parte de su valor original? Exprese la respuesta en términos de vida media ($t_{\frac{1}{2}}$) y en términos de la constante de rapidez *k*.

Problemas

13.25 ¿Cuál es la vida media de un compuesto si 75% de una muestra de este compuesto se descompone en 60 min? Suponga una cinética de primer orden.

13.26 La descomposición térmica de la fosfina (PH_3) en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

La vida media de la reacción es 35.0 s a 680°C. Calcule *a*) la constante de rapidez de primer orden para la reacción y *b*) el tiempo requerido para que se descomponga 95% de la fosfina.

13.27 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

es de $0.80/M \cdot s$ a 10°C. *a*) Comenzando con una concentración de 0.086 *M*, calcule la concentración de NOBr después de 22 s. *b*) Calcule la vida media cuando $[NOBr]_0 = 0.072$ *M* y cuando $[NOBr]_0 = 0.054$ *M*.

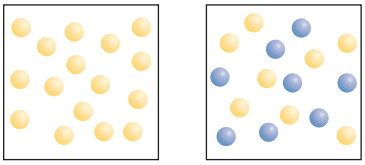
13.28 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

es de $0.54/M \cdot s$ a 300°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de NO_2 disminuya desde 0.62 *M* hasta 0.28 *M*?

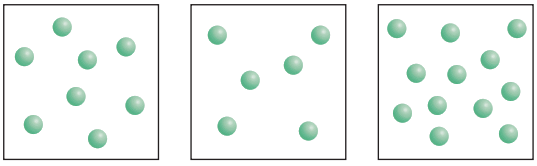
Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.29 Considere la reacción de primer orden A ⟶ B mostrada aquí. *a*) ¿Cuál es la constante de rapidez de la reacción? *b*) ¿Cuántas moléculas A (amarillas) y B (azules) están presentes a $t = 20$ s y 30 s?



$t = 0$ s $t = 10$ s

13.30 La reacción X ⟶ Y mostrada aquí sigue una cinética de primer orden. En un inicio, se colocan diferentes cantidades de moléculas X en tres recipientes de igual volumen a la misma temperatura. *a*) ¿Cuáles son las rapideces relativas de reacción en estos tres recipientes? *b*) ¿Qué tipo de repercusión tendría la duplicación del volumen de cada recipiente sobre las rapideces relativas? *c*) ¿Cuáles son las vidas medias de las reacciones en *i*) a *iii*)?



i) *ii*) *iii*)

Energía de activación

Preguntas de repaso

13.31 Defina energía de activación. ¿Cuál es el papel de la energía de activación en la cinética química?

13.32 Escriba la ecuación de Arrhenius y defina todos sus términos.

13.33 Utilice la ecuación de Arrhenius para mostrar por qué la constante de rapidez de una reacción: *a*) disminuye cuando aumenta la energía de activación, y *b*) aumenta cuando se incrementa la temperatura.

13.34 La combustión de metano con oxígeno es una reacción altamente exotérmica. Sin embargo, se puede almacenar indefinidamente una mezcla de metano y oxígeno sin que ocurra cambio alguno. Explique por qué.

13.35 Elabore una gráfica de energía potencial contra avance de la reacción, para las siguientes reacciones:

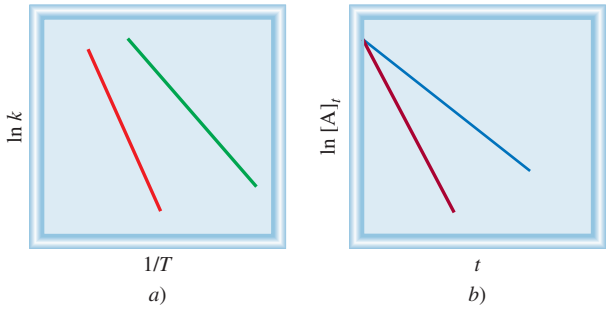
a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\Delta H° = -296$ kJ/mol

b) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g)$ $\Delta H° = 243$ kJ/mol

13.36 Durante muchos años se ha estudiado la reacción $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$. Elabore un diagrama de energía potencial contra avance de la reacción para esta reacción.

Problemas

13.37 1) El diagrama en *a*) muestra las gráficas de ln k contra $1/T$ para dos reacciones de primer orden, donde k es la constante de rapidez y T es la temperatura absoluta. ¿Cuál reacción tiene una mayor energía de activación? 2) El diagrama en *b*) muestra las gráficas para una reacción de primer orden a dos diferentes temperaturas. ¿Cuál gráfica corresponde a una temperatura más alta?



a) *b*)

13.38 Dadas las mismas concentraciones de reactivos, la reacción

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$

a 250°C es 1.50×10^3 veces más rápida que la misma reacción a 150°C. Calcule la energía de activación para esta reacción. Suponga que el factor de frecuencia es constante.

13.39 Algunas reacciones se describen como paralelas en el sentido de que el reactivo forma simultáneamente diferentes productos con distintas constantes de rapidez. Un ejemplo es

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

y

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

Las energías de activación son 45.3 kJ/mol para k_1 y 69.8 kJ/mol para k_2. Si las constantes de rapidez son iguales a 320 K, ¿a qué temperatura será $k_1/k_2 = 2.00$?

13.40 La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s^{-1})
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

13.41 Para la reacción

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

el factor de frecuencia A es de 8.7×10^{12} s^{-1} y la energía de activación es de 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción a 75°C?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.42 La constante de rapidez para una reacción de primer orden es de $4.60 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 350°C. Si la energía de activación es de 104 kJ/mol, calcule la temperatura a la cual la constante de rapidez será de $8.80 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

13.43 Las constantes de rapidez de algunas reacciones se duplican cada vez que la temperatura se aumenta en 10 grados. Suponga que una reacción se lleva a cabo a 295 K y a 305 K. ¿Cuál debe ser la energía de activación para que la constante de rapidez se duplique como se ha descrito?

13.44 Considere la reacción de primer orden

$$CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$$

Dado que el factor de frecuencia y la energía de activación para la reacción son $3.98 \times 10^{13}\ s^{-1}$ y 161 kJ/mol, respectivamente, calcule la constante de rapidez a 600°C.

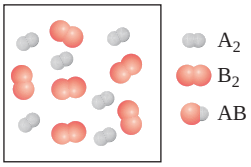
13.45 Considere la reacción de segundo orden

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) + Cl(g)$$

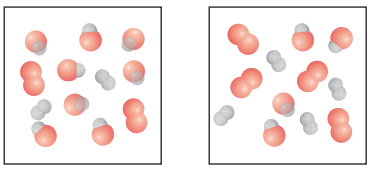
Dado que el factor de frecuencia y la energía de activación para la reacción son $4.0 \times 10^{9}\ /M \cdot s$ y 85 kJ/mol, respectivamente, calcule la constante de rapidez a 500°C.

13.46 La rapidez a la que cantan los grillos de árbol es de 2.0×10^2 veces por minuto a 27°C, pero es sólo de 39.6 veces por minuto a 5°C. A partir de estos datos, calcule la "energía de activación" para el proceso del canto. (*Sugerencia:* La relación entre las rapideces es igual a la relación entre las constantes de rapidez.)

13.47 Este diagrama describe el estado inicial de la reacción $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$.



Suponga que la reacción se lleva a cabo a dos temperaturas, como se muestra a continuación. ¿Qué imagen representa el resultado a la temperatura más alta? (La reacción se desarrolla involucrando la misma cantidad de tiempo a ambas temperaturas.)



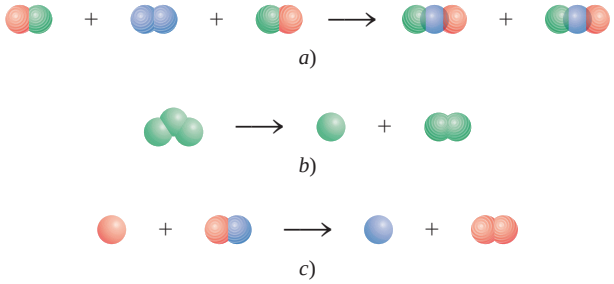
a) *b*)

Mecanismos de reacción

Preguntas de repaso

13.48 ¿Cuál es el significado de mecanismo de una reacción? ¿Qué es una etapa elemental? ¿Qué es la molecularidad de una reacción?

13.49 Clasifique las siguientes reacciones elementales como unimolecular, bimolecular y termolecular.



a) *b*) *c*)

13.50 Las reacciones pueden clasificarse como unimoleculares, bimoleculares, y así sucesivamente. ¿Por qué no hay reacciones cero-moleculares? Explique por qué las reacciones termoleculares son poco comunes.

13.51 Determine la molecularidad y escriba la ley de rapidez para cada una de las siguientes etapas elementales:

a) $X \longrightarrow$ productos
b) $X + Y \longrightarrow$ productos
c) $X + Y + Z \longrightarrow$ productos
d) $X + X \longrightarrow$ productos
e) $X + 2Y \longrightarrow$ productos

13.52 ¿Qué es el paso determinante de la reacción? Proponga una analogía cotidiana para explicar el significado de "determinante de la reacción".

13.53 La ecuación de la combustión del etano (C_2H_6) es

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Explique por qué es poco probable que esta ecuación también represente la etapa elemental de la reacción.

13.54 Identifique cuál de las siguientes especies no puede aislarse en una reacción: complejo activado, producto, intermediario.

Problemas

13.55 La ley de rapidez para la reacción

$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

está dada por rapidez $= k[NO][Cl_2]$. *a*) ¿Cuál es el orden de la reacción? *b*) Se ha propuesto un mecanismo de reacción que consta de las siguientes etapas:

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las rapideces relativas de estas dos etapas?

13.56 Para la reacción $X_2 + Y + Z \longrightarrow XY + XZ$ se encontró que al duplicar la concentración de X_2 se duplica la rapidez de la reacción, al triplicar la concentración de Y se triplica la rapidez y al duplicar la concentración de Z no hay ningún efecto. *a*) ¿Cuál es la ley de rapidez para esta reacción? *b*) ¿Por qué el cambio en la concen-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

tración de Z no tiene ningún efecto en la rapidez? *c*) Sugiera un mecanismo para la reacción, que esté de acuerdo con la ley de rapidez.

13.57 La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

es

$$\text{rapidez} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

El mecanismo propuesto para este proceso es

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Derive la ley de rapidez a partir de estas etapas elementales. Explique con claridad las suposiciones utilizadas en su derivación. Explique por qué disminuye la rapidez cuando se aumenta la concentración de O_2.

13.58 La ley de rapidez para la reacción

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

es rapidez $= k[H_2][NO]^2$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

Mecanismo I

$H_2 + NO \longrightarrow H_2O + N$ (lento)
$N + NO \longrightarrow N_2 + O$ (rápido)
$O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápido)

Mecanismo II

$H_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

Mecanismo III

$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (equilibrio rápido)
$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

Catálisis

Preguntas de repaso

13.59 ¿Cómo aumenta un catalizador la rapidez de una reacción?

13.60 ¿Cuáles son las características de un catalizador?

13.61 Se sabe que cierta reacción procede lentamente a temperatura ambiente. ¿Es posible hacer que la reacción ocurra con mayor rapidez sin cambiar la temperatura?

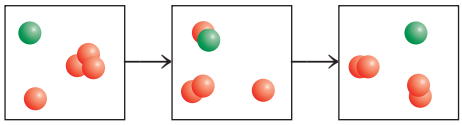
13.62 Indique la diferencia entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. Describa tres procesos industriales importantes que utilicen la catálisis heterogénea.

13.63 ¿Las reacciones catalizadas por enzimas son ejemplos de catálisis homogénea o catálisis heterogénea? Explique.

13.64 La concentración de las enzimas en las células por lo general es muy pequeña. ¿Cuál es la importancia biológica de este hecho?

Problemas

13.65 El diagrama que aquí se muestra representa un mecanismo de dos etapas. *a*) Escriba la ecuación para cada etapa y la reacción total. *b*) Identifique el producto intermedio y el catalizador. Las claves de color son A = verde y B = rojo.



13.66 Considere el siguiente mecanismo para la reacción catalizada por enzimas:

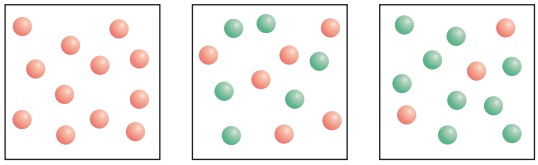
$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad \text{(equilibrio rápido)}$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad \text{(lento)}$$

Derive una expresión para la ley de rapidez de la reacción, en función de las concentraciones de E y S. (*Sugerencia:* Para resolver [ES] tome en cuenta el hecho de que, en el equilibrio, la rapidez de la reacción en el sentido de izquierda a derecha es igual a la rapidez de la reacción a la inversa.)

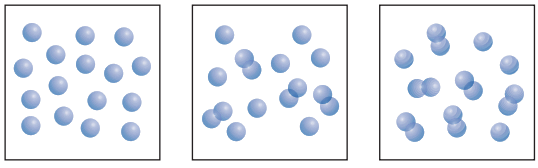
Problemas adicionales

13.67 Los siguientes diagramas representan el progreso de la reacción A ⟶ B, donde las esferas rojas representan las moléculas A y las verdes representan las moléculas B. Calcule la constante de rapidez de la reacción.



$t = 0$ s $t = 20$ s $t = 40$ s

13.68 Los siguientes diagramas muestran el progreso de la reacción $2A \longrightarrow A_2$. Determine si la reacción es de primer o segundo orden y calcule la constante de rapidez.



$t = 0$ min $t = 15$ min $t = 30$ min

13.69 Sugiera medios experimentales con los que puedan estudiarse las rapideces de las siguientes reacciones:

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
b) $Cl_2(g) + 2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2Cl^-(ac)$
c) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$
d) $C_2H_5I(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(ac) + H^+(ac) + I^-(ac)$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.70 Mencione cuatro factores que influyan en la rapidez de una reacción.

13.71 "La constante de rapidez para la reacción

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

es de $1.64 \times 10^{-6}/M \cdot$ s." ¿Por qué se puede decir que esta afirmación está incompleta?

13.72 En cierto proceso industrial que utiliza catálisis heterogénea, el volumen del catalizador (en forma de esfera) es de 10.0 cm^3. Calcule el área superficial del catalizador. Si la esfera se rompe en ocho esferas, cada una de las cuales tiene un volumen de 1.25 cm^3, ¿cuál es el área superficial total de las esferas? ¿Cuál de las dos configuraciones geométricas del catalizador es más eficiente? (El área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.) Con base en este análisis, explique por qué algunas veces es peligroso trabajar en un silo de granos con elevador mecánico.

13.73 Con los datos del ejemplo 13.5 determine gráficamente la vida media de la reacción.

13.74 Se tienen los siguientes datos para la reacción entre hidrógeno y óxido nítrico a 700°C:

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

Experimento	$[H_2]$	[NO]	Rapidez inicial (M/s)
1	0.010	0.025	2.4×10^{-6}
2	0.0050	0.025	1.2×10^{-6}
3	0.010	0.0125	0.60×10^{-6}

a) Determine el orden de la reacción. *b*) Calcule la constante de rapidez. *c*) Proponga un mecanismo posible que esté de acuerdo con la ley de rapidez. (*Sugerencia:* Suponga que el átomo de oxígeno es el intermediario.)

13.75 Cuando se calienta el fosfato de metilo en disolución ácida, reacciona con agua:

$$CH_3OPO_3H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3PO_4$$

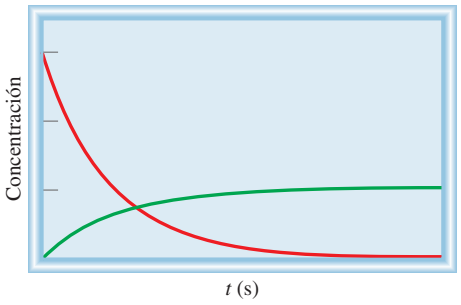
Cuando la reacción se lleva a cabo en agua enriquecida con ^{18}O, se encuentra el isótopo oxígeno-18 en el ácido fosfórico, pero no en el metanol. ¿Qué es lo que esto indica respecto del mecanismo de la reacción?

13.76 La rapidez de la reacción

$$CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac)$$

muestra características de primer orden, es decir, rapidez $= k[CH_3COOC_2H_5]$, a pesar de que se trata de una reacción de segundo orden (de primer orden respecto de $CH_3COOC_2H_5$ y de primer orden respecto de H_2O). Explique.

13.77 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe mejor el diagrama mostrado arriba *a*) A ⟶ B, *b*) A ⟶ 3B, *c*) 3A ⟶ B?



13.78 La reacción $2A + 3B \longrightarrow C$ es de primer orden respecto de A y de B. Cuando las concentraciones iniciales son $[A] = 1.6 \times 10^{-2}$ M y $[B] = 2.4 \times 10^{-3}$ M, la rapidez es de 4.1×10^{-4} M/s. Calcule la constante de rapidez para la reacción.

13.79 La bromación de la acetona es catalizada en medio ácido:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{catálisis}]{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

Se midió la rapidez de desaparición del bromo para diferentes concentraciones de acetona, bromo e iones H^+, a cierta temperatura:

	$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H^+]$	Rapidez de desaparición del Br_2 (M/s)
(1)	0.30	0.050	0.050	5.7×10^{-5}
(2)	0.30	0.10	0.050	5.7×10^{-5}
(3)	0.30	0.050	0.10	1.2×10^{-4}
(4)	0.40	0.050	0.20	3.1×10^{-4}
(5)	0.40	0.050	0.050	7.6×10^{-5}

a) ¿Cuál es la ley de rapidez para la reacción? *b*) Determine la constante de rapidez. *c*) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{{}^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \quad \text{(equilibrio rápido)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{{}^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+ \text{ (lento)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + HBr \quad \text{(rápido)}$$

Demuestre que la ley de rapidez que se deduce a partir del mecanismo está de acuerdo con la propuesta en *a*).

13.80 La descomposición del N_2O en N_2 y O_2 es una reacción de primer orden. A 730°C, la vida media de la reacción es de 3.58×10^3 min. Si la presión inicial de N_2O es de 2.10 atm a 730°C, calcule la presión total del gas después de una vida media. Suponga que el volumen permanece constante.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

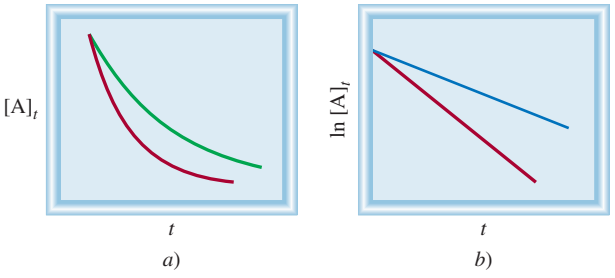
13.81 La reacción $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ procede lentamente en disolución acuosa, pero puede ser catalizada por el ion Fe^{3+}. Puesto que el Fe^{3+} oxida el I^- y el Fe^{2+} reduce el $S_2O_8^{2-}$, escriba un mecanismo factible de dos etapas para esta reacción. Explique por qué la reacción sin catálisis es tan lenta.

13.82 ¿Cuáles son las unidades de la constante de rapidez para una reacción de tercer orden?

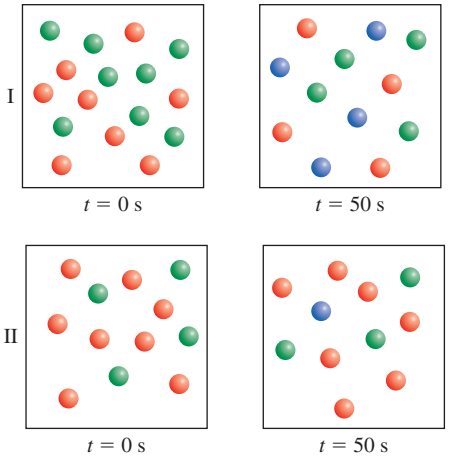
13.83 La ley de rapidez integrada para una reacción de orden cero $A \longrightarrow B$ es $[A]_t = [A]_0 - kt$. *a*) Trace las siguientes gráficas: *i*) rapidez contra $[A]_t$ y *ii*) $[A]_t$ contra t. *b*) Derive una expresión para la vida media de la reacción. *c*) Calcule el tiempo expresado en vidas medias cuando la ley de rapidez integrada ya no es válida, es decir, cuando $[A]_t = 0$.

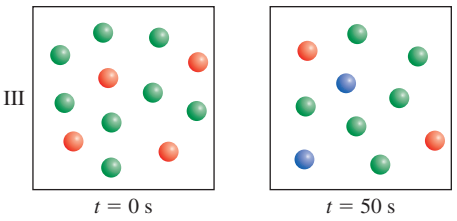
13.84 Un matraz contiene una mezcla de los compuestos A y B. Ambos compuestos se descomponen siguiendo una cinética de primer orden. La vida media es de 50.0 min para A y de 18.0 min para B. Si las concentraciones de A y B son iguales al inicio, ¿cuánto tiempo transcurrirá para que la concentración de A sea cuatro veces la de B?

13.85 Aquí se muestran gráficas de concentración de reactivo contra tiempo para dos reacciones de primer orden a la misma temperatura. En cada caso, determine cuál reacción tiene una mayor constante de rapidez.



13.86 Los diagramas representan aquí la reacción A + B $\longrightarrow$ C llevada a cabo bajo diferentes concentraciones iniciales de A y B. Determine la ley de rapidez de la reacción. (Las claves de color son A = rojo, B = verde, C = azul.)





13.87 Con referencia al ejemplo 13.5, explique cómo se mediría experimentalmente la presión parcial del azometano en función del tiempo.

13.88 La ley de rapidez para la reacción $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ es rapidez $= k[NO_2]^2$. ¿Cuál de los siguientes cambios provocará un cambio en el valor de k? *a*) La presión de NO_2 se duplica. *b*) La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico. *c*) El volumen del recipiente se duplica. *d*) Se disminuye la temperatura. *e*) Se añade un catalizador al recipiente.

13.89 La reacción de G_2 con E_2 para formar 2EG es exotérmica, y la reacción de G_2 con X_2 para formar 2XG es endotérmica. La energía de activación de la reacción exotérmica es mayor que la de la reacción endotérmica. Trace un diagrama del perfil de la energía potencial para estas dos reacciones, en la misma gráfica.

13.90 En la industria nuclear, los trabajadores utilizan como regla de oro que la radiactividad de cualquier muestra es inofensiva después de 10 vidas medias. Calcule la fracción de una muestra radiactiva que permanece después de este periodo. (*Sugerencia:* La desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden.)

13.91 Haga un comentario breve sobre el efecto de un catalizador en cada uno de los siguientes aspectos: *a*) energía de activación, *b*) mecanismo de reacción, *c*) entalpía de la reacción, *d*) rapidez de una etapa en el sentido de izquierda a derecha de una ecuación química, *e*) rapidez de una etapa en el sentido de derecha a izquierda de una ecuación química.

13.92 Cuando se agregan 6 g de Zn granulado a un recipiente con una disolución de HCl 2 *M* a temperatura ambiente, se genera hidrógeno gaseoso. Para cada uno de los siguientes cambios (a volumen de ácido constante) establezca si la rapidez de liberación de hidrógeno gaseoso aumentará, disminuirá o no cambiará: *a*) se utilizan 6 g de Zn en polvo; *b*) se utilizan 4 g de Zn granulado (granalla); *c*) se utiliza ácido acético 2 *M* en vez de HCl 2 *M*; *d*) se eleva la temperatura a 40°C.

13.93 En sentido estricto, la ley de rapidez que se deriva de la reacción del problema 13.74 se aplica sólo a ciertas concentraciones de H_2. La ley de rapidez general para dicha reacción tiene la forma

$$\text{rapidez} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1 + k_2[H_2]}$$

donde k_1 y k_2 son constantes. Derive las expresiones de la ley de rapidez en condiciones de concentraciones de hidrógeno muy altas y muy bajas. ¿El resultado del problema 13.74 concuerda con estas expresiones de la rapidez?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

13.94 Una reacción de primer orden se completa en 35.5% en 4.90 min a 25°C. ¿Cuál es la constante de rapidez?

13.95 Se ha estudiado, a cierta temperatura, la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4):

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$[N_2O_5]$	Rapidez inicial (M/s)
0.92	0.95×10^{-5}
1.23	1.20×10^{-5}
1.79	1.93×10^{-5}
2.00	2.10×10^{-5}
2.21	2.26×10^{-5}

Determine gráficamente la ley de rapidez para la reacción y calcule la constante de rapidez.

13.96 La descomposición térmica del N_2O_5 sigue una cinética de primer orden. A 45°C, una gráfica de ln $[N_2O_5]$ contra t tiene una pendiente de $-6.18 \times 10^{-4}\ min^{-1}$. ¿Cuál es la vida media de la reacción?

13.97 Cuando se expone a la luz una mezcla de metano y bromo, ocurre lentamente la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugiera un mecanismo razonable para esta reacción. (*Sugerencia:* Los vapores del bromo son de color rojo oscuro, el metano es incoloro.)

13.98 La rapidez de la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI (estudiada en la página 596) aumenta con la intensidad de la luz visible. *a*) Explique por qué este hecho apoya los dos mecanismos presentados. (En la página 502 se muestra el color de los vapores del I_2.) *b*) Explique por qué la luz visible no tiene efecto sobre la formación de átomos de H.

13.99 La rapidez de la desintegración del carbono-14 en una muestra obtenida de un árbol joven es de 0.260 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. Otra muestra de madera, obtenida de un objeto recuperado en una excavación arqueológica, tiene una rapidez de desintegración de 0.186 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. ¿Cuál es la edad del objeto? (*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 586.)

13.100 Considere la siguiente etapa elemental:

$$X + 2Y \longrightarrow XY_2$$

a) Escriba una ley de rapidez para esta reacción. *b*) Si la rapidez inicial de formación de XY_2 es de 3.8×10^{-3} M/s y las concentraciones iniciales de X y Y son de 0.26 M y 0.88 M, ¿cuál es la constante de rapidez de la reacción?

13.101 Durante los últimos años, el ozono de la estratosfera ha disminuido con una rapidez alarmante como consecuencia de los clorofluorocarbonos (CFC). Una molécula de CFC, como el $CFCl_3$, se descompone por la radiación UV como sigue:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

Después, el radical cloro reacciona con el ozono de la siguiente manera:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

El átomo O es resultado de la descomposición fotoquímica de las moléculas de O_2.

a) Escriba la reacción global para las dos últimas etapas. *b*) ¿Cuál es el papel de Cl y del ClO? *c*) ¿Por qué el radical flúor no es importante en este mecanismo? *d*) Una forma que se sugiere para reducir la concentración de radicales cloro es agregar hidrocarburos, como etano (C_2H_6) a la estratosfera. ¿Cómo actúa esto? *e*) Dibuje unos diagramas de energía potencial contra avance de reacción para la destrucción del ozono catalizada (con Cl) y no catalizada: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$. Con los datos termodinámicos del apéndice 3 determine si la reacción es exotérmica o endotérmica.

13.102 El óxido de cloro (ClO), que tiene un efecto importante en la disminución de la capa de ozono (vea el problema 13.101), se descompone rápidamente a temperatura ambiente, de acuerdo con la ecuación

$$2ClO(g) \longrightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de reacción y calcule la constante de rapidez para la reacción

Tiempo (s)	[ClO](M)
0.12×10^{-3}	8.49×10^{-6}
0.96×10^{-3}	7.10×10^{-6}
2.24×10^{-3}	5.79×10^{-6}
3.20×10^{-3}	5.20×10^{-6}
4.00×10^{-3}	4.77×10^{-6}

13.103 Un compuesto X experimenta dos reacciones *simultáneas* de primer orden, como sigue: X $\longrightarrow$ Y, cuya constante de rapidez es k_1 y X $\longrightarrow$ Z, cuya constante de rapidez es k_2. La relación k_1/k_2 a 40°C es de 8.0. ¿Cuál será la relación a 300°C? Suponga que el factor de frecuencia de las dos reacciones es el mismo.

13.104 Considere un automóvil equipado con un convertidor catalítico. Después de empezar a funcionar, los primeros cinco minutos y unos instantes después, son los de mayor contaminación. ¿Por qué?

13.105 El siguiente esquema, en el cual A se convierte en B que, a su vez, se convierte en C, se conoce como una reacción consecutiva.

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Suponiendo que ambas etapas son de primer orden, trace en la misma gráfica las variaciones de [A], [B] y [C] con el tiempo.

13.106 El hidrógeno y el cloruro de yodo reaccionan de la siguiente manera:

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

$$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

La ley de rapidez para la reacción es rapidez $= k[H_2][ICl]$. Sugiera un posible mecanismo para la reacción.

13.107 La ley de rapidez para la siguiente reacción

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

es, rapidez $= k[NO_2]^2$. Sugiera un posible mecanismo para la reacción, en el que la especie inestable NO_3 sea un intermediario.

13.108 El plutonio-239 radiactivo ($t_{\frac{1}{2}} = 2.44 \times 10^5$ años) se utiliza en reactores nucleares y bombas atómicas. Si hay 5.0×10^2 g del isótopo en una pequeña bomba atómica, ¿cuánto tiempo tardará en desintegrarse la sustancia hasta 1.0×10^2 g, que es una cantidad demasiado pequeña para una bomba eficaz?

13.109 Muchas reacciones que implican catálisis heterogénea son de orden cero, es decir, rapidez $= k$. Un ejemplo es la descomposición de la fosfina (PH_3) en presencia de tungsteno (W):

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Se encontró que la reacción es independiente de $[PH_3]$ cuando la presión de la fosfina es suficientemente alta (≥ 1 atm). Explique.

13.110 El cerio(IV) oxida el talio(I) como sigue:

$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

Las etapas elementales, en presencia de Mn(II), son:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Tl^+ + Mn^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$$

a) Identifique el catalizador, los intermediarios y el paso determinante de la reacción si la ley de rapidez es rapidez $= k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$. *b*) Explique por qué la reacción es muy lenta sin el catalizador. *c*) Clasifique el tipo de catálisis (homogénea o heterogénea).

13.111 La sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), conocida como azúcar de mesa, se hidroliza (reacciona con el agua) para formar fructosa ($C_6H_{12}O_6$) y glucosa ($C_6H_{12}O_6$):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

Esta reacción es de gran importancia en la industria del caramelo. Primero, la fructosa es más dulce que la sacarosa. Segundo, una mezcla de fructosa y glucosa, denominada "azúcar invertido", no se cristaliza, por lo que los caramelos que contienen este azúcar son blandos y no quebradizos como los caramelos que contienen cristales de sacarosa. *a*) A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción. *b*) ¿Cuánto tiempo tomará para que se hidrolice 95% de la sacarosa? *c*) Explique por qué la ley de rapidez no incluye $[H_2O]$ a pesar de que el agua es un reactivo.

Tiempo (min)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$
0	0.500
60.0	0.400
96.4	0.350
157.5	0.280

13.112 La constante de rapidez de primer orden para la descomposición del éter dimetílico

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

es de 3.2×10^{-4} s^{-1} a 450°C. La reacción se lleva a cabo en un matraz, a volumen constante. Al inicio sólo está presente el éter dimetílico y la presión es de 0.350 atm. ¿Cuál es la presión del sistema después de 8.0 min? Suponga un comportamiento ideal.

13.113 A 25°C, la constante de rapidez para la reacción de la desintegración del ozono $O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ es de 7.9×10^{-15} cm^3/molécula · s. Exprese la constante de rapidez en unidades de $1/M \cdot$ s.

13.114 Considere las siguientes etapas elementales para una reacción consecutiva:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

a) Escriba una expresión para la rapidez del cambio de B. *b*) Derive una expresión para la concentración de B, en condiciones de estado estacionario, es decir, cuando B se descompone para formar C a la misma rapidez con la que se forma a partir de A.

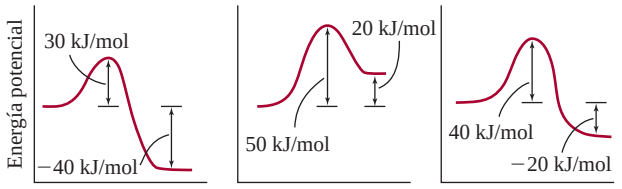
13.115 El etanol es una sustancia tóxica que, cuando se consume en exceso, puede alterar las funciones respiratoria y cardiaca, por interferencia con los neurotransmisores del sistema nervioso. En el cuerpo humano, la enzima alcohol deshidrogenasa metaboliza el etanol hasta acetaldehído, que es el causante de "la resaca". *a*) Con base en el conocimiento de la cinética enzimática, explique por qué el exceso en la bebida (es decir, consumir demasiado alcohol rápidamente) puede tener consecuencias mortales. *b*) El metanol es todavía más tóxico que el etanol. También se metaboliza por la enzima alcohol deshidrogenasa, y el producto formaldehído puede causar ceguera e incluso la muerte. Un antídoto para el envenenamiento con metanol es el etanol. Explique cómo funciona este proceso.

13.116 El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los principales productos de la explosión de una bomba atómica. Tiene una vida media de 28.1 años. *a*) Calcule la constante de rapidez de primer orden para su desintegración nuclear. *b*) Calcule la fracción de ^{90}Sr que resta después de 10 vidas medias. *c*) Calcule el número de años que se requiere para que desaparezca 99% del ^{90}Sr.

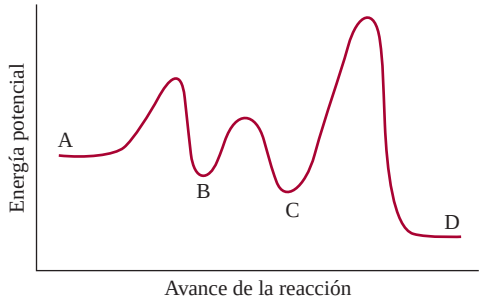
13.117 Considere los perfiles de energía potencial para las siguientes tres reacciones (de izquierda a derecha). 1) Clasifique las rapideces de las reacciones de la más lenta a la más rápida. 2) Calcule ΔH para cada reacción y determine qué reacción(es) es (son) exotérmica(s) y qué reacción(es) es (son) endotérmica(s). Suponga que,

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

en términos generales, las reacciones tienen los mismos factores de frecuencia.



13.118 Considere el siguiente perfil de energía potencial para la reacción A ⟶ D. *a*) ¿Cuántas etapas elementales hay? *b*) ¿Cuántos intermediarios se forman? *c*) ¿Qué etapa es el paso determinante de la reacción? *d*) ¿La reacción general es exotérmica o endotérmica?



13.119 Durante el incendio de una industria especializada en el refinamiento de metales de transición como el titanio se advirtió a los bomberos no utilizar agua para sofocar el fuego. ¿Por qué?

13.120 La energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O_2(l) + O_2(g)$$

es de 42 kJ/mol, en cambio cuando la reacción es catalizada con la enzima catalasa, es de 7.0 kJ/mol. Calcule la temperatura que causaría que la reacción no catalizada con enzimas procediese con la misma rapidez que ocurre la reacción catalizada con enzimas a 20°C. Suponga que el factor de frecuencia A es el mismo en ambos casos.

13.121 La *actividad* de una muestra radiactiva es el número de desintegraciones nucleares por segundo, lo cual es igual a la constante de rapidez de primer orden multiplicada por el número de núcleos radiactivos presentes. La unidad fundamental de la radiactividad es el *curio* (Ci), donde 1 Ci corresponde exactamente a 3.70×10^{10} desintegraciones por segundo. Esta rapidez de desintegración es equivalente a la de 1 g de radio-226. Calcule la constante de rapidez y la vida media de la desintegración del radio. Si se comienza con 1.0 g de una muestra del radio, ¿cuál será la actividad después de 500 años? La masa molar del Ra-226 es de 226.03 g/mol.

13.122 Para llevar a cabo las funciones metabólicas, el oxígeno se une a la hemoglobina (Hb) para formar oxihemoglobina (HbO_2) de acuerdo con la ecuación simplificada

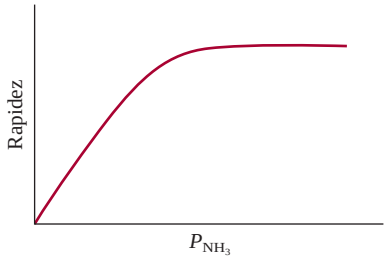
$$Hb(ac) + O_2(ac) \xrightarrow{k} HbO_2(ac)$$

donde la constante de rapidez de segundo orden es de $2.1 \times 10^6/M \cdot$ s a 37°C. (La reacción es de primer orden en Hb y O_2.) Para un adulto promedio, las concentraciones de Hb y O_2 en la sangre de los pulmones son de $8.0 \times 10^{-6}\,M$ y $1.5 \times 10^{-6}\,M$, respectivamente. *a*) Calcule la rapidez de formación de HbO_2. *b*) Calcule la rapidez de consumo de O_2. *c*) La rapidez de formación de HbO_2 se incrementa a $1.4 \times 10^{-4}\,M$/s durante el ejercicio para satisfacer la demanda de la rapidez incrementada del metabolismo. Si se supone que la concentración de Hb se mantiene igual, ¿cuál será la concentración de oxígeno para soportar esta rapidez de formación de HbO_2?

13.123 A cierta temperatura elevada, el amoniaco se descompone sobre la superficie del tungsteno metálico, de la siguiente manera:

$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

Con base en la siguiente gráfica de la rapidez de la reacción en relación con la presión de NH_3, describa el mecanismo de la reacción.



13.124 La siguiente expresión muestra la dependencia de la vida media de una reacción ($t_{\frac{1}{2}}$) sobre la concentración inicial de reactivo $[A]_0$:

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

donde n es el orden de la reacción. Verifique esta dependencia para reacciones de orden cero y de primero y segundo orden.

13.125 El polietileno se utiliza en muchos artículos, incluyendo tanques para agua, botellas, aislantes eléctricos, juguetes y sobres para correspondencia. Es un *polímero*, una molécula que tiene una masa molar muy alta, formada por la unión de muchas moléculas de etileno. (El etileno es la unidad fundamental, o el monómero del polietileno.) La etapa inicial es

$$R_2 \xrightarrow{k_i} 2R\cdot \qquad \text{iniciador}$$

La especie R · (denominada radical) reacciona con una molécula de etileno (M) para generar otro radical

$$R\cdot + M \longrightarrow M_1\cdot$$

La reacción de M_1 · con otro monómero conduce al crecimiento o propagación de la cadena del polímero:

$$M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} M_2\cdot \qquad \text{propagación}$$

Esta etapa puede repetirse con cientos de unidades del monómero. La propagación termina cuando se combinan dos radicales

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

$$M' \cdot + M'' \cdot \xrightarrow{k_t} M'—M'' \qquad \text{terminación}$$

Con frecuencia, el iniciador que se utiliza en la polimerización del etileno es el peróxido de benzoílo $[(C_6H_5COO)_2]$:

$$[(C_6H_5COO)_2] \longrightarrow 2C_6H_5COO \cdot$$

Ésta es una reacción de primer orden. La vida media del peróxido de benzoílo a 100°C es de 19.8 min. *a*) Calcule la constante de rapidez (en min^{-1}) de la reacción. *b*) Si la vida media del peróxido de benzoílo es de 7.30 h, o 438 min, a 70°C, ¿cuál es la energía de activación (en kJ/mol) para la descomposición del peróxido de benzoílo? *c*) Escriba las leyes de rapidez para las etapas elementales en el proceso de polimerización anterior e identifique el reactivo, el producto y los intermediarios. *d*) ¿Cuál es la condición que favorece el crecimiento del polietileno de cadena larga y alta masa molar?

13.126 La constante de rapidez para la reacción en fase gaseosa

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

es de $2.42 \times 10^{-2}/M \cdot s$ a 400°C. Inicialmente se coloca una muestra equimolar de H_2 y I_2 en un recipiente a 400°C y la presión total es de 1 658 mmHg. *a*) ¿Cuál es la rapidez inicial (*M*/min) de la formación de HI? *b*) ¿Cuál es la rapidez de formación de HI y la concentración de HI (en molaridad) después de 10.0 min?

13.127 Una molécula de proteína, P, de masa molar $\mathcal{M}$ se dimeriza cuando se permite que permanezca en disolución a temperatura ambiente. Un mecanismo posible es que la molécula de proteína primero se desnaturalice (es decir, que pierda su actividad debido a un cambio en la estructura global) antes de dimerizarse.

$$P \xrightarrow{k} P^*(\text{desnaturalizada}) \quad \text{lento}$$
$$2P^* \longrightarrow P_2 \quad \text{rápido}$$

donde el asterisco denota una molécula de proteína desnaturalizada. Derive una expresión para la masa molar promedio (de P y P_2), $\bar{\mathcal{M}}$, en términos de la concentración inicial de la proteína $[P]_0$ y la concentración al tiempo *t*, $[P]_t$, y $\mathcal{M}$. Explique la forma en que se determinaría *k* a partir de las mediciones de la masa molar.

13.128 Cuando se cambió la concentración de A en la reacción $A \longrightarrow B$ de 1.20 *M* a 0.60 *M*, la vida media aumentó de 2.0 min a 4.0 min a 25°C. Calcule el orden de la reacción y la constante de rapidez. (*Sugerencia:* Utilice la ecuación del problema 13.124.)

13.129 A cierta temperatura elevada, el amoniaco se descompone sobre la superficie del tungsteno metálico como sigue:

$$NH_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2$$

Los datos cinéticos se expresan como la variación de la vida media con la presión inicial del NH_3:

P (mmHg)	264	130	59	16
$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	456	228	102	60

a) Determine el orden de la reacción. *b*) ¿De qué manera el orden de la reacción depende de la presión inicial? *c*) ¿Cómo varía el mecanismo de la reacción con la presión? (*Sugerencia:* Es necesario utilizar la ecuación del problema 13.124 y elaborar una gráfica de $\log t_{\frac{1}{2}}$ contra $\log P$.)

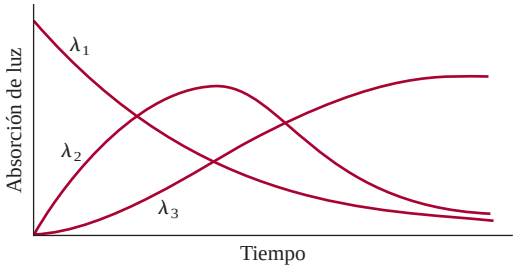
13.130 La energía de activación para la reacción

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$$

es de 2.4×10^2 kJ/mol a 600 K. Calcule el porcentaje de incremento en la rapidez de 600 K a 606 K. Explique sus resultados.

13.131 La rapidez de una reacción fue seguida por medio de la absorción de luz por parte de los reactivos y productos como una función de las longitudes de onda (λ_1, λ_2, λ_3). ¿Cuál de los siguientes mecanismos concuerda con los datos experimentales?

a) $A \longrightarrow B, A \longrightarrow C$
b) $A \longrightarrow B + C$
c) $A \longrightarrow B, B \longrightarrow C + D$
d) $A \longrightarrow B, B \longrightarrow C$



13.132 Se preparó una mezcla de gas que contiene fragmentos de CH_3, moléculas de C_2H_6 y un gas inerte (He) a 600 K con una presión total de 5.42 atm. La reacción elemental

$$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$$

tiene una constante de rapidez de segundo orden de $3.0 \times 10^4/M \cdot s$. Dado que las fracciones molares de CH_3 y C_2H_6 son de 0.00093 y 0.00077, respectivamente, calcule la rapidez inicial de la reacción a esta temperatura.

13.133 Para prevenir daño cerebral, un procedimiento médico drástico es disminuir la temperatura corporal de alguien que ha sufrido un paro cardiaco. ¿Cuál es la base fisiológica para este tratamiento?

13.134 La energía de activación (E_a) para la reacción

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H^\circ = -164 \text{ kJ/mol}$$

es de 240 kJ/mol. ¿Cuál es la E_a para la reacción contraria?

13.135 Las constantes de rapidez para la descomposición de primer orden de un compuesto orgánico en disolución se miden a varias temperaturas:

k (s^{-1})	0.00492	0.0216	0.0950	0.326	1.15
T (K)	278	288	298	308	318

Determine gráficamente la energía de activación y el factor de frecuencia para la reacción.

13.136 Suponga que la formación de dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es una reacción elemental. *a*) Escriba la ley de rapidez para esta reacción. *b*) Una muestra de aire a cierta tem-

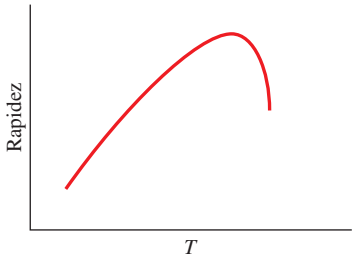
Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

peratura se contamina con 2.0 ppm de NO por volumen. Bajo estas condiciones, ¿se puede simplificar la ley de rapidez? Si es así, escriba la ley de rapidez simplificada. *c*) Bajo la condición descrita en *b*), la media vida de la reacción se ha estimado en 6.4×10^3 min. ¿Cuál sería la media vida si la concentración inicial de NO fuera de 10 ppm?

Interpretación, modelación y estimación

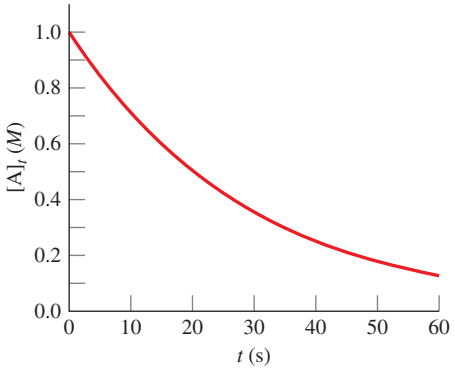
13.137 Un instructor realizó una demostración en clase de la reacción termita (vea la página 258). Mezcló aluminio con óxido de hierro(III) en una cubeta metálica colocada en un cubo de hielo. Después de que comenzó la reacción extremadamente exotérmica, hubo un enorme estallido que no era característico de las reacciones termita. Dé una explicación química factible para el inesperado efecto de sonido. La cubeta estaba abierta al aire.

13.138 Tomando en cuenta la variación de la rapidez de una reacción catalizada por enzimas contra temperatura que se muestra aquí, ¿cuál es la temperatura aproximada que corresponde a la máxima rapidez en el cuerpo humano?



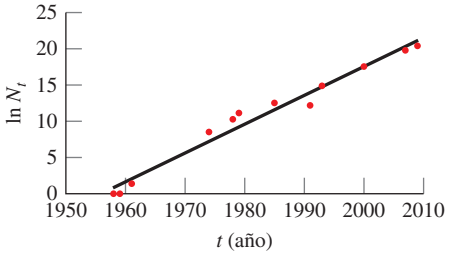
13.139 ¿La constante de velocidad (k) de una reacción es más sensible a cambios en la temperatura si E_a es pequeña o si es grande?

13.140 Aquí se muestra una gráfica de $[A]_t$ contra t para la reacción A ⟶ producto. *a*) Determine el orden y la constante de rapidez de la reacción. *b*) Estime la rapidez inicial y la rapidez a 30 s.



13.141 ¿Cuáles son los tiempos más cortos y los más largos (en años) que se pueden estimar por datación con carbono-14?

13.142 Además de los sistemas químicos y biológicos, algunas veces se pueden aplicar tratamientos cinéticos a procesos conductuales y sociales como la evolución de la tecnología. Por ejemplo, en 1965, Gordon Moore, cofundador de Intel, describió una tendencia de que el número de transistores en un circuito integrado (N) se duplica aproximadamente cada 1.5 años. Ahora llamada *ley de Moore*, esta tendencia ha persistido durante las últimas décadas. Aquí se muestra una gráfica de ln N contra años. *a*) Determine la constante de rapidez para el crecimiento en el número de transistores en un circuito integrado. *b*) Con base en la constante de rapidez, ¿cuánto tiempo se necesita para que N se duplique? Si la *ley de Moore* continúa hasta el final del siglo, ¿cuál será el número de transistores en un circuito integrado en el año 2100? Comente sobre su resultado.



Respuestas a los ejercicios de práctica

13.1

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

13.2 *a*) 0.013 *M*/s. *b*) −0.052 *M*/s. **13.3** rapidez $= k[S_2O_8^{2-}][I^-]$; **13.4** 66 s. **13.5** Primer orden. $1.4 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$. **13.6** 1.2×10^3 s. **13.7** *a*) 3.2 min. *b*) 2.1 min. **13.8** 240 kJ/mol. **13.9** $3.13 \times 10^{-9}\ \text{s}^{-1}$. **13.10** *a*) $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$. *b*) NO_3. *c*) La primera etapa es el paso determinante de la rapidez.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO

17

Entropía, energía libre y equilibrio

Las leyes de la termodinámica ponen un límite superior a la cantidad de calor que se puede convertir en trabajo, como en el caso de un motor de automóvil de combustión interna.

SUMARIO

17.1 Las tres leyes de la termodinámica
17.2 Procesos espontáneos
17.3 Entropía
17.4 Segunda ley de la termodinámica
17.5 Energía libre de Gibbs
17.6 Energía libre y equilibrio químico
17.7 Termodinámica en los sistemas vivos

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Este capítulo comienza con un análisis de las tres leyes de la termodinámica y la naturaleza de los procesos espontáneos. (17.1 y 17.2)
- Enseguida observaremos que la entropía es la función termodinámica que se utiliza para predecir la espontaneidad de una reacción. La entropía está relacionada con la probabilidad, y, a nivel molecular, la entropía de un sistema puede calcularse, en principio, a partir del número de microestados asociados al sistema. Aprenderemos que, en la práctica, la entropía se determina por métodos calorimétricos y se conocerán los valores de la entropía estándar para muchas sustancias. (17.3)
- La segunda ley de la termodinámica afirma que la entropía del universo se incrementa en un proceso espontáneo y permanece inalterable en un proceso en equilibrio. Aprenderemos formas para calcular el cambio en la entropía de un sistema y de sus alrededores, los cuales en conjunto constituyen el cambio en la entropía del universo. También analizaremos la tercera ley de la termodinámica, la cual permite determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia. (17.4)
- Podremos observar que es necesaria una nueva función termodinámica denominada "energía libre de Gibbs" para estudiar el sistema. El cambio en la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constantes se puede utilizar a fin de predecir la espontaneidad y el equilibrio. Para los cambios realizados en condiciones estándar, el cambio en la energía libre de Gibbs se relaciona con la constante de equilibrio de una reacción. (17.5 y 17.6)
- El capítulo concluye con un análisis de la forma en que se aplica la termodinámica a los sistemas vivos. Veremos que el principio de las reacciones acopladas tiene una función crucial en muchos procesos biológicos. (17.7)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

La termodinámica es una amplia disciplina científica y de grandes alcances, que tiene relación con la interconversión del calor y otras formas de energía. La termodinámica permite utilizar la información obtenida en los experimentos de un sistema para llegar a conclusiones sobre otros aspectos del mismo sistema, sin tener que hacer más experimentos. Por ejemplo, en el capítulo 6 estudiamos que es posible calcular el calor de reacción a partir de las entalpías estándar de formación de las moléculas de los reactivos y de los productos. En este capítulo se presenta la segunda ley de la termodinámica y la función de energía libre de Gibbs. También se analiza la relación entre la energía libre de Gibbs y el equilibrio químico.

17.1 Las tres leyes de la termodinámica

En el capítulo 6 estudiamos la primera de las tres leyes de la termodinámica, la cual establece que la energía puede convertirse de una forma en otra, pero no puede crearse ni destruirse. Una medida de estos cambios es la cantidad de calor que un sistema libera o absorbe durante un proceso a presión constante, que los químicos definen como "cambio de la entalpía" (ΔH).

La segunda ley de la termodinámica explica por qué los procesos químicos se ven favorecidos en una dirección. La tercera ley es una extensión de la segunda y se estudiará brevemente en la sección 17.4.

17.2 Procesos espontáneos

Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos en lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta temperatura, presión y concentración). Conocer esto es importante para una persona que se dedica a la síntesis de compuestos en un laboratorio de investigación o a la manufactura de productos químicos a nivel industrial; también resulta útil para entender los complicados procesos biológicos de una célula. Una reacción que *sí* ocurre en determinadas condiciones se llama *reacción espontánea*. Si no ocurre en esas condiciones se dice que es no espontánea. Todos los días observamos procesos físicos y químicos espontáneos, entre los que se incluyen muchos de los siguientes ejemplos:

Una reacción espontánea no necesariamente significa una reacción instantánea.

- En una cascada el agua cae, pero nunca asciende espontáneamente.
- Un terrón de azúcar se disuelve en forma espontánea en una taza de café, pero el azúcar disuelto nunca reaparece espontáneamente en su forma original.
- El agua se congela de modo espontáneo por debajo de 0°C y el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C (a 1 atm).
- El calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre en forma espontánea.
- La expansión de un gas en un recipiente al vacío es un proceso espontáneo [figura 17.1*a*)]. El proceso inverso, es decir, la aglutinación de todas las moléculas dentro de un recipiente, no es espontáneo [figura 17.1*b*)].
- Un trozo de sodio metálico reacciona de manera violenta con agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso no reacciona con el hidróxido de sodio para formar agua y sodio.
- El hierro expuesto al agua y al oxígeno forma herrumbre, pero ésta nunca vuelve espontáneamente a convertirse en hierro.

Estos ejemplos muestran que los procesos que ocurren en forma espontánea en una dirección no pueden ocurrir de manera espontánea en la dirección opuesta bajo las mismas condiciones.

Si suponemos que los procesos espontáneos ocurren para disminuir la energía de un sistema, es posible explicar por qué una pelota rueda hacia abajo de una colina y los

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

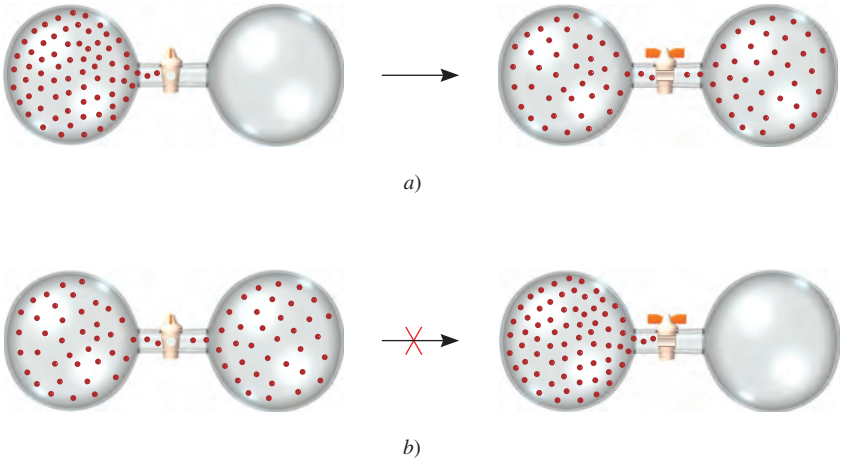


Figura 17.1 *a) Proceso espontáneo. Después de abrirse la válvula, las moléculas se distribuyen de manera uniforme entre los dos bulbos. b) Proceso no espontáneo. Después de abrirse la válvula, las moléculas tienden a acumularse en un bulbo.*

resortes de un reloj se desenrollan. De manera semejante, un gran número de reacciones exotérmicas son espontáneas. Un ejemplo es la combustión del metano:

Debido a la barrera de energía de activación, es necesario un insumo de energía para poner en marcha esta reacción a una rapidez observable.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

Otro ejemplo es la reacción de neutralización ácido-base:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H° = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

Considere, no obstante, una transición de fase sólida a líquida del tipo

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

En este caso falla la suposición de que los procesos espontáneos siempre disminuyen la energía del sistema. Por experiencia, sabemos que el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C a pesar de que el proceso es endotérmico. Otro ejemplo que contradice dicha suposición es la disociación del nitrato de amonio en agua:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac) \quad \Delta H° = 25 \text{ kJ/mol}$$

Cuando se calienta, el HgO se descompone para producir Hg y O_2.

Este proceso es espontáneo, aunque también es endotérmico. La descomposición del óxido de mercurio(II) es una reacción endotérmica que es no espontánea a temperatura ambiente, pero que se vuelve espontánea cuando se eleva la temperatura:

$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = 90.7 \text{ kJ/mol}$$

Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, llegamos a la siguiente conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza. Es posible que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no podemos predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones necesitamos buscar otra cantidad termodinámica. Esta cantidad es la *entropía*.

17.3 Entropía

Con el fin de predecir la espontaneidad de un proceso, es necesario introducir al análisis una nueva cantidad termodinámica llamada entropía. La ***entropía (S)*** suele describirse como una *medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

posibilidades en que ese sistema puede contenerla. A mayor dispersión, mayor la entropía. La mayoría de los procesos están acompañados por un cambio en la entropía. Una taza de agua caliente tiene cierta cantidad de entropía debido a la dispersión de la energía entre los diferentes estados de energía de las moléculas de agua (por ejemplo, los estados de energía asociados con los movimientos rotacionales, de traslación y de vibración de las moléculas de agua). Si se deja sobre una mesa, el agua pierde calor hacia el entorno. Por ende, existe un incremento general en la entropía debido a la dispersión del calor a través de los numerosos estados de energía que guardan las moléculas del aire.

En otro ejemplo, considere la situación mostrada en la figura 17.1. Antes de abrirse la válvula, el sistema posee cierta cantidad de energía. Después de abrirse, las moléculas de gas tienen acceso a la combinación de volúmenes de ambos bulbos. El mayor volumen disponible para el movimiento genera una reducción de las diferencias entre los niveles de energía traslacional de las moléculas. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta debido a que la menor diferencia entre los niveles energéticos provoca una mayor dispersión de las moléculas entre ellos.

El análisis mecánico cuántico muestra que el espacio entre los niveles de energía traslacional es inversamente proporcional al volumen del recipiente y la masa de las moléculas.

Microestados y entropía

Antes de presentar la segunda ley de la termodinámica que relaciona el cambio de entropía (incremento) con los procesos espontáneos, es útil dar una definición apropiada de la entropía. Para hacerlo, considérese un sistema simple de cuatro moléculas distribuidas entre dos compartimentos iguales, como muestra la figura 17.2. Hay sólo una forma de distribuir todas las moléculas en el compartimento izquierdo, cuatro formas de tener tres moléculas en el compartimento izquierdo y una en el compartimento derecho, y seis formas de tener dos moléculas en cada uno de los compartimentos. A las once maneras posibles de distribuir las moléculas se les denomina "estados microscópicos o microestados" y cada conjunto de microestados similares se denomina "distribución".[1] Como puede

[1] En realidad, aún hay otras formas posibles de distribuir las cuatro moléculas entre los dos compartimentos. Podemos tener las cuatro moléculas en el compartimento derecho (una forma), y tres moléculas en el compartimento derecho y una molécula en el compartimento izquierdo (cuatro formas). No obstante, las distribuciones que se muestran en la figura 17.2 son suficientes para este análisis.

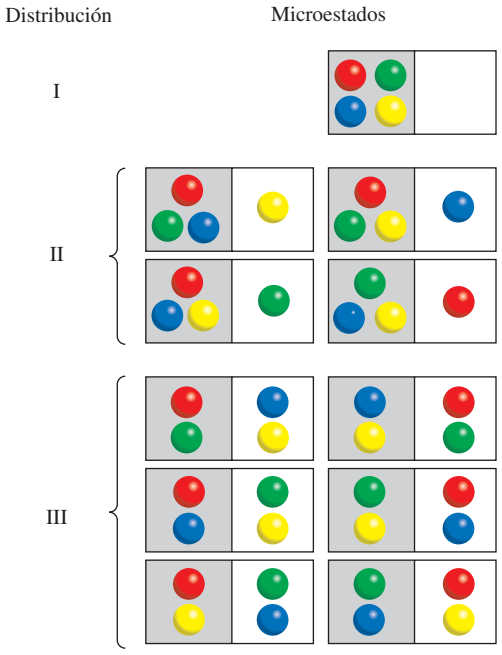
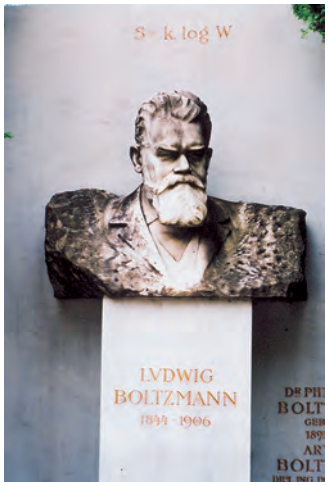


Figura 17.2 *Algunas posibles formas de distribuir cuatro moléculas entre dos compartimentos iguales. La distribución I se puede alcanzar sólo de una forma (las cuatro moléculas en el compartimento izquierdo) y tiene un microestado. La distribución II se puede alcanzar de cuatro formas y tiene cuatro microestados. La distribución III se puede alcanzar de seis formas y tiene seis microestados.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

observar, la distribución III es la más probable ya que hay seis microestados o seis maneras de alcanzarla, y la distribución I es la menos probable debido a que tiene un microestado y, por lo tanto, sólo hay una forma de alcanzarla. Con base en este análisis, concluimos que la probabilidad de que ocurra una distribución en especial (estado) depende del número de maneras (microestados) por medio de los cuales se pueda alcanzar la distribución. A medida que el número de moléculas alcanza la escala macroscópica, es fácil saber que estarán distribuidas de manera uniforme entre los dos compartimentos, debido a que esta distribución tiene muchos más microestados que todas las demás distribuciones.



En la tumba de Ludwig Boltzmann, en Viena, se encuentra un grabado de su famosa ecuación. El "log" simboliza "$\log_e$", es decir, el logaritmo natural o ln.

En 1868, Boltzmann demostró que la entropía de un sistema está relacionada con el logaritmo natural del número de microestados (W):

$$S = k \ln W \tag{17.1}$$

donde k se denomina la "constante de Boltzmann" (1.38×10^{-23} J/K). Por lo tanto, cuanto mayor sea W, mayor es la entropía del sistema. Al igual que la entalpía, la entropía es una función de estado (vea la sección 6.3). Considere un determinado proceso en un sistema. El cambio en la entropía para el proceso, ΔS, es

$$\Delta S = S_f - S_i \tag{17.2}$$

donde S_i y S_f son las entropías del sistema en los estados inicial y final, respectivamente. Con base en la ecuación (17.1) podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_f - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_f}{W_i} \end{aligned} \tag{17.3}$$

donde W_i y W_f son los números correspondientes de microestados en el estado inicial y final. Así, si $W_f > W_i$, $\Delta S > 0$ y la entropía del sistema aumenta.

Revisión de conceptos

Respecto a la nota al pie de la página 779, dibuje las distribuciones faltantes en la figura 17.2.

Cambios en la entropía

Antes describimos el incremento en la entropía de un sistema como resultado del incremento en el grado de dispersión de energía. Hay una conexión entre la descripción cualitativa de la entropía en términos de dispersión de la energía y la definición cuantitativa de la entropía en términos de los microestados dados por la ecuación (17.1). Concluimos que

- Un sistema con menos microestados (W menor) entre los cuales se pueda esparcir su energía (poca dispersión) tiene una menor entropía.
- Un sistema con más microestados (W mayor) entre los cuales se pueda esparcir su energía (mayor dispersión) tiene una mayor entropía.

A continuación, estudiaremos varios procesos que provocan un cambio en la entropía de un sistema en términos del número de microestados del sistema.

Considere las situaciones que se muestran en la figura 17.3. En un sólido, los átomos o moléculas están confinados en posiciones fijas y su número de microestados es pequeño. Cuando se funden, estos átomos o moléculas pueden ocupar muchas más posiciones a medida que se apartan de los puntos reticulares. En consecuencia, el número de microestados aumenta debido a que ahora hay muchas más formas en las que las partículas se

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

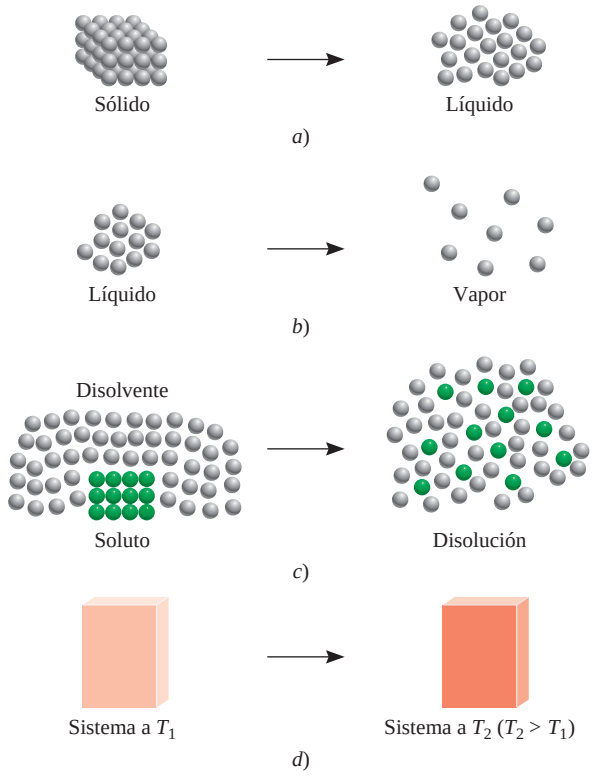


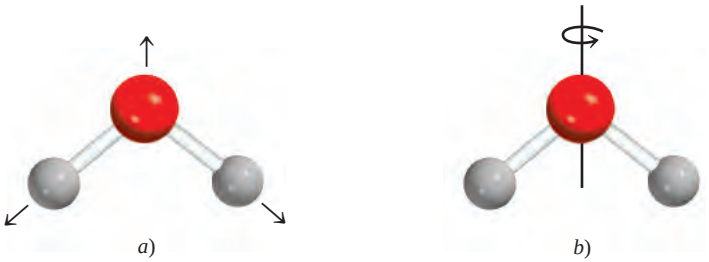
Figura 17.3 *Procesos que dan lugar a un incremento en la entropía del sistema: a) fusión: $S_{líquido} > S_{sólido}$; b) vaporización $S_{vapor} > S_{líquido}$; c) disolución: $S_{disol} > S_{soluto}$; d) calentamiento: $S_{T_2} > S_{T_1}$.*

pueden ordenar. Por lo tanto, predecimos que esta fase de transición "orden ⟶ desorden" resultará en incremento en la entropía a raíz del aumento en el número de microestados. De la misma forma, predecimos que el proceso de vaporización motivará un incremento en la entropía del sistema. No obstante, el incremento será considerablemente mayor que para la fusión, debido a que las moléculas en la fase gaseosa ocupan mucho más espacio, y por lo tanto, se presentan considerablemente más microestados que en la fase líquida. El proceso de disolución por lo general ocasiona un incremento en la entropía. Cuando un cristal de azúcar se disuelve en agua, la estructura altamente ordenada del sólido y parte de la estructura ordenada del agua se descomponen. Así, la disolución tiene una cantidad mayor de microestados que el soluto puro y el disolvente puro combinados. Cuando un sólido iónico como NaCl se disuelve en agua, hay dos factores que contribuyen al incremento en la entropía: el proceso de disolución (mezcla de un soluto con un disolvente) y la disociación del compuesto en iones:

$$\mathrm{NaCl}(s) \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{Na^+}(ac) + \mathrm{Cl^-}(ac)$$

A mayor número de partículas, mayor número de microestados. Sin embargo, debemos considerar la hidratación, que provoca que las moléculas de agua se ordenen más en torno a los iones. Este proceso disminuye la entropía debido a que reduce el número de microestados de las moléculas del disolvente. Para iones pequeños altamente cargados como Al^{3+} y Fe^{3+}, la disminución en la entropía causada por la hidratación puede superar el incremento en la entropía causado por la mezcla y disociación; así, el cambio en la entropía para el proceso global en realidad puede ser negativo. El calentamiento también incrementa la entropía de un sistema. Además del movimiento de traslación (es decir, el movimiento a través del espacio de la molécula entera), las moléculas también pueden ejecutar movimientos rotacionales y vibracionales (figura 17.4). A medida que la temperatura aumenta, las energías asociadas con todos los tipos de movimiento molecular también se incrementan. Este aumento en la energía se distribuye o dispersa entre los niveles de energía cuantizada. Como consecuencia, a mayor temperatura, mayor cantidad de microestados disponibles, por lo que la entropía de un sistema siempre aumenta con el incremento de la temperatura.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



a) *b)*

Figura 17.4 *a) Movimiento vibracional en una molécula de agua. Los átomos se desplazan, como lo muestran las flechas, y a continuación invierten este movimiento para completar un ciclo de vibración. b) Movimiento rotacional de una molécula de agua en relación con su eje a través del átomo de oxígeno. La molécula también puede vibrar y girar de otras formas.*

Entropía estándar

La ecuación (17.1) proporciona una interpretación molecular de la entropía, de gran utilidad; no obstante, en general ésta no se utiliza para calcular la entropía de un sistema debido a su dificultad para determinar el número de microestados para un sistema macroscópico que contiene muchas moléculas. En vez de ello, la entropía se obtiene mediante métodos calorimétricos. Como veremos más adelante, es posible determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia, llamada entropía absoluta, lo que no se logra con la energía o la entalpía. La *entropía estándar* es la entropía absoluta de una sustancia a 1 atm y 25°C. (Recuerde que el estado estándar se refiere sólo a 1 atm. La razón para especificar 25°C es porque muchos procesos se llevan a cabo a temperatura ambiente.) En la tabla 17.1 se indican los valores de entropía estándar de algunos elementos y compuestos; en el apéndice 3 se proporciona una lista más extensa.[2] Las unidades de la entropía son J/K o J/K · mol para 1 mol de sustancia. En este libro utilizaremos joules en vez de kilojoules debido a que por lo general los valores de entropía son muy pequeños. Tanto las entropías de los elementos como las de los compuestos son positivas (es decir, $S° > 0$). Por lo contrario, la entalpía estándar de formación ($\Delta H_f°$) para los elementos en su forma más estable tiene un valor arbitrariamente establecido de cero, pero para los compuestos puede ser positiva o negativa.

Tabla 17.1

Valores de entropía estándar ($S°$) para algunas sustancias a 25°C

Sustancia	$S°$ (J/K · mol)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
CH_4 (metano)	186.2
C_2H_6 (etano)	229.5
$He(g)$	126.1
$Ne(g)$	146.2

En relación con la tabla 17.1, conviene hacer algunas observaciones. El vapor de agua tiene mayor entropía estándar que el agua líquida. De manera semejante, el vapor de bromo tiene mayor entropía estándar que el bromo líquido, y el vapor de yodo tiene una entropía estándar mayor que el yodo sólido. Para sustancias diferentes que se encuentran en la misma fase, la complejidad molecular determina cuál tendrá mayores valores de entropía. Por ejemplo, tanto el diamante como el grafito son sólidos, pero el diamante tiene una estructura más ordenada y en consecuencia una cantidad menor de microestados (vea la figura 11.28). Por lo tanto, el diamante tiene un valor de entropía estándar menor que el grafito. Considere los gases naturales metano y etano. El etano tiene una estructura más compleja y, por lo tanto, más formas de ejecutar movimientos moleculares, lo cual también incrementa sus microestados. Así, el etano tiene una entropía estándar mayor que la del metano. Tanto el neón como el helio son gases monoatómicos, los cuales no pueden ejecutar movimientos rotacionales o vibracionales, pero el neón tiene un valor de entropía estándar mayor que el helio porque su masa molar es mayor. Los átomos más pesados tienen niveles de energía más cercanos, de manera que entre los niveles se presenta una distribución mayor de la energía de los átomos. Como consecuencia hay más microestados asociados con estos átomos.

El movimiento giratorio de un átomo en torno a su propio eje no constituye un movimiento rotacional, debido a que no desplaza la posición del núcleo.

[2] Debido a que la entropía de un ion individual no se puede estudiar experimentalmente, los químicos asignan de manera arbitraria un valor entrópico de cero al ion hidrógeno en disolución. Con base en esta escala, se puede determinar la entropía del ion cloruro (a partir de mediciones en HCl), lo que a su vez permite determinar la entropía del ion sodio (para mediciones en NaCl), y así sucesivamente. En el apéndice 3 observará que algunos iones tienen valores entrópicos positivos, mientras que otros tienen valores negativos. Los signos se determinan en función de la hidratación relativa respecto al ion hidrógeno. Si un ion tiene un mayor grado de hidratación que el ion hidrógeno, entonces la entropía del ion tiene un valor negativo. Lo opuesto se observa para iones con entropías positivas.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 17.1

Prediga si el cambio de entropía es mayor o menor que cero para cada uno de los siguientes procesos: *a*) congelamiento del etanol, *b*) evaporación de bromo líquido en un recipiente a temperatura ambiente, *c*) disolución de glucosa en agua, *d*) enfriamiento de nitrógeno gaseoso de 80°C a 20°C.

Estrategia Para determinar el cambio de entropía en cada caso, examinamos si el número de microestados del sistema disminuye o aumenta. El signo ΔS será positivo si hay incremento en el número de microestados, y negativo, si el número de microestados disminuye.

Solución *a*) En el congelamiento, las moléculas de etanol conservan una posición rígida. Esta fase de transición reduce el número de microestados y, por lo tanto, la entropía disminuye, es decir, $\Delta S < 0$.

b) Al evaporarse el bromo, su número de microestados aumenta, ya que las moléculas de Br_2 pueden ocupar muchas más posiciones en el espacio casi vacío. Por lo tanto, $\Delta S > 0$.

c) La glucosa es un no electrólito. El proceso de disolución motiva una dispersión mayor de la materia debido a la mezcla de las moléculas de glucosa y agua; por lo tanto, se espera que $\Delta S > 0$.

d) El proceso de enfriamiento disminuye muchos movimientos moleculares. Esto ocasiona un decremento en los microestados, y como consecuencia, $\Delta S < 0$.

Ejercicio de práctica ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?: *a*) condensación de vapor de agua, *b*) formación de cristales de sacarosa a partir de una disolución sobresaturada, *c*) calentamiento de hidrógeno gaseoso desde 60°C hasta 80°C, *d*) sublimación del hielo seco.

El bromo es un líquido humeante a temperatura ambiente.

Problema similar: 17.5.

Revisión de conceptos

¿Para cuál de los siguientes cambios físicos ΔS es positiva? *a*) condensación de vapor de éter, *b*) fusión de hierro, *c*) sublimación de yodo sólido, *d*) congelación de benceno.

17.4 Segunda ley de la termodinámica

La conexión entre la entropía y la espontaneidad de una reacción queda expresada en la ***segunda ley de la termodinámica***: *la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio*. Debido a que el universo está constituido por el sistema y su entorno, el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) en cualquier proceso es la *suma* de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}). Matemáticamente, la segunda ley de la termodinámica se puede expresar como sigue:

Tan sólo hablar de la entropía incrementa su valor en el universo.

Para un proceso espontáneo: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0 \qquad (17.4)$$

Para un proceso en equilibrio: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0 \qquad (17.5)$$

Para un proceso espontáneo, la segunda ley establece que ΔS_{univ} debe ser mayor a cero, pero no impone restricciones a los valores de ΔS_{sist} o ΔS_{alred}. Entonces, es posible que ΔS_{sist} o ΔS_{alred} sean negativos, siempre y cuando la suma de estas dos cantidades sea mayor a cero. Para un proceso en equilibrio, ΔS_{univ} es cero. En este caso ΔS_{sist} y ΔS_{alred} deben ser iguales en magnitud, pero de signo contrario. ¿Qué ocurre si para algún proceso se encuentra que ΔS_{univ} es negativo? Esto significa que el proceso es no espontáneo en la dirección descrita. El proceso es espontáneo en la dirección *opuesta*.

Cambios de entropía en el sistema

Para calcular ΔS_{univ}, necesitamos conocer tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Aquí analizaremos primero ΔS_{sist}. Suponga que el sistema está representado a partir de la siguiente reacción:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Como en el caso de la entalpía de una reacción [vea la ecuación (6.18)], la ***entropía estándar de una reacción*** ΔS°_{reac} está dada por *la diferencia en entropías estándar entre productos y reactivos*:

$$\Delta S^\circ_{reac} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \qquad (17.6)$$

o, en general, utilizando Σ para representar la sumatoria y m y n para los coeficientes estequiométricos de la reacción,

$$\Delta S^\circ_{reac} = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos}) \qquad (17.7)$$

Se han medido los valores de la entropía estándar de numerosos compuestos en J/K · mol. Para calcular ΔS°_{reac} (que es ΔS_{sist}) se buscan los valores en el apéndice 3 y se procede de acuerdo con el ejemplo 17.2.

Ejemplo 17.2

A partir de los valores de entropía estándar que se encuentran en el apéndice 3, calcule los cambios de entropía estándar de las siguientes reacciones a 25°C.

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

Estrategia Para calcular la entropía estándar de una reacción, se buscan las entropías estándar de los reactivos y productos en el apéndice 3 y se aplica la ecuación (17.7). Al igual que el cálculo de la entalpía de la reacción [vea la ecuación (6.18)], los coeficientes estequiométricos no tienen unidades, así que ΔS°_{reac} se expresa en unidades de J/K · mol.

Solución

a) $\Delta S^\circ_{reac} = [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(CaCO_3)]$
$= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$
$= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Así, cuando 1 mol de $CaCO_3$ se descompone para formar 1 mol de CaO y 1 mol de CO_2 gaseoso, hay un incremento de entropía igual a 160.5 J/K · mol.

b) $\Delta S^\circ_{reac} = [2S^\circ(NH_3)] - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$
$= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$
$= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Este resultado indica que cuando 1 mol de nitrógeno gaseoso reacciona con 3 moles de hidrógeno gaseoso para formar 2 moles de amoniaco gaseoso, hay una disminución de entropía igual a −199 J/K · mol.

c) $\Delta S^\circ_{reac} = [2S^\circ(HCl)] - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)]$
$= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$
$= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Así, la formación de 2 moles de HCl gaseoso a partir de 1 mol de H_2 gaseoso y 1 mol de Cl_2 gaseoso ocasiona un pequeño incremento de entropía igual a 20 J/K · mol.

Comentario Todos los valores de ΔS°_{reac} se aplican al sistema.

Problemas similares: 17.11, 17.12.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejercicio de práctica Calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$

b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

c) $2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Los resultados del ejemplo 17.2 son congruentes con los resultados observados en muchas otras reacciones. Todo esto lleva a establecer las siguientes reglas generales:

- Si una reacción produce más moléculas de gas que las que consume [ejemplo 17.2*a*)], $\Delta S°$ es positivo.
- Si el número total de moléculas de gas disminuye [ejemplo 17.2*b*)], $\Delta S°$ es negativo.
- Si no hay cambio neto en el número total de moléculas del gas [ejemplo 17.2*c*)], entonces $\Delta S°$ puede ser positivo o negativo, pero su valor numérico será relativamente pequeño.

Por simplicidad, se omite el subíndice reac (reacción).

Estas conclusiones tienen sentido, ya que los gases siempre tienen mayor entropía que los líquidos y los sólidos. Para reacciones que sólo implican líquidos y sólidos, la predicción del signo de $\Delta S°$ es más difícil; pero en muchos casos, un aumento en el número total de moléculas o de iones del sistema va acompañado de un incremento de entropía.

En el ejemplo 17.3 queda claro que, si se conoce la naturaleza de los reactivos y productos, es posible predecir los cambios de entropía.

Ejemplo 17.3

Prediga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones.

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

b) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$

Estrategia Se nos pide que estimemos, no que calculemos, el signo del cambio de entropía en las reacciones. Los factores que provocan un incremento en la entropía son: 1) una transición de una fase condensada a la fase gaseosa y 2) una reacción que produce más moléculas de producto que moléculas de reactivo en la misma fase. También es importante comparar la complejidad relativa de las moléculas de productos y reactivos. En general, cuanto más compleja sea la estructura molecular, mayor será la entropía del compuesto.

Solución *a*) Las tres moléculas de reactivos se combinan para formar dos moléculas de producto. Aunque el H_2O sea una molécula más compleja que H_2 y O_2, el hecho de que se presente una disminución neta de una molécula y que los gases se conviertan en líquido, asegura que el número de microestados disminuirá y, por ende, $\Delta S°$ es negativo.

b) Un sólido se convierte en dos productos gaseosos. Por lo tanto, $\Delta S°$ es positivo.

c) El mismo número de moléculas está implicado tanto en los reactivos como en el producto. Además, todas las moléculas son diatómicas y, en consecuencia, de complejidad similar. Como resultado, no podemos predecir el signo de $\Delta S°$, pero sabemos que el cambio debe ser muy pequeño en magnitud.

Problemas similares: 17.13, 17.14.

Ejercicio de práctica Analice cualitativamente el signo del cambio de entropía que se espera para cada uno de los siguientes procesos:

a) $I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$

b) $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$

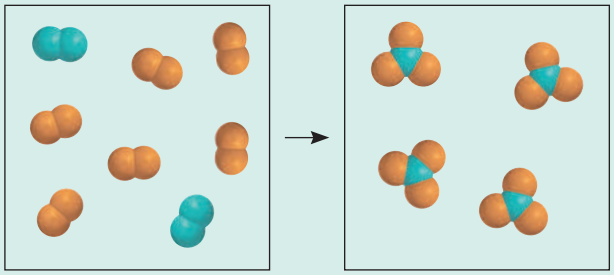
c) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Revisión de conceptos

Considere la reacción de fase gaseosa de A_2 (azul) y B_2 (naranja) para formar AB_3.

a) Escriba la ecuación balanceada de la reacción.
b) ¿Cuál es el signo de ΔS para la reacción?



Cambios de entropía en los alrededores

A continuación veremos cómo se calcula ΔS_{alred}. Cuando se lleva a cabo un proceso exotérmico en el sistema, el calor transferido a los alrededores aumenta el movimiento de las moléculas de los alrededores. Como consecuencia, hay un incremento en la cantidad de microestados y aumenta la entropía de los alrededores. En el caso contrario, un proceso endotérmico sobre el sistema absorbe calor de los alrededores y, por lo tanto, disminuye la entropía de éstos, porque disminuyen los movimientos moleculares (figura 17.5). Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_{sist}. Por ello, el cambio de entropía de los alrededores, ΔS_{alred}, es proporcional a ΔH_{sist}.

$$\Delta S_{\text{alred}} \propto -\Delta H_{\text{sist}}$$

En este caso se utiliza el signo menos porque si el proceso es exotérmico, ΔH_{sist} es negativo y ΔS_{alred} es una cantidad positiva, lo que indica un incremento en la entropía. Por otra parte, para un proceso endotérmico, ΔH_{sist} es positivo y el signo negativo indica que la entropía de los alrededores disminuye.

El cambio de entropía para determinada cantidad de calor absorbido también depende de la temperatura. Si la temperatura de los alrededores es alta, las moléculas tendrán

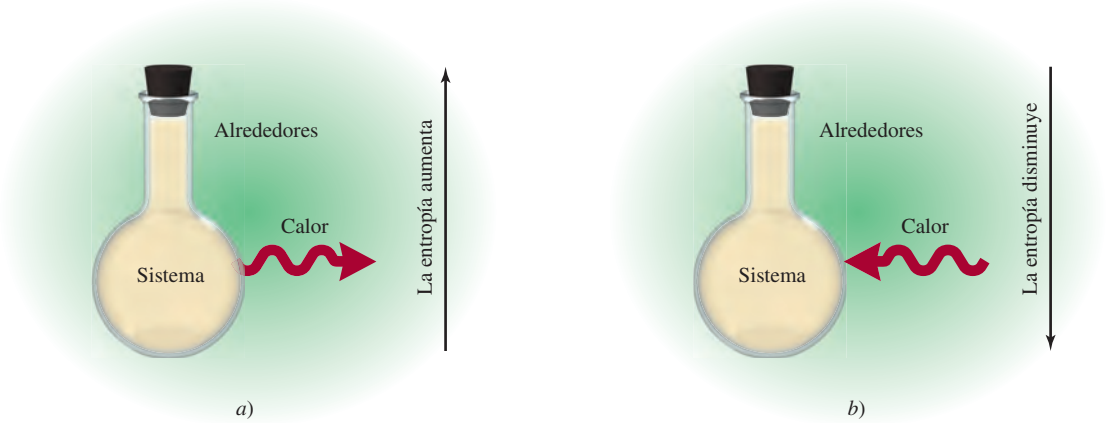


Figura 17.5 *a) Un proceso exotérmico transfiere calor del sistema a los alrededores y produce un incremento en la entropía de los alrededores. b) Un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores y, por lo tanto, disminuye la entropía de los alrededores.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

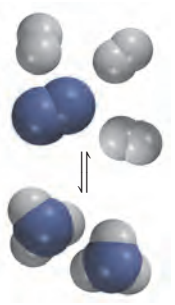
bastante energía. Por lo tanto, la absorción de calor debida a un proceso exotérmico en el sistema tendrá relativamente poco impacto en los movimientos moleculares, y el consiguiente incremento en la entropía será pequeño. Sin embargo, si la temperatura de los alrededores es baja, la adición de la misma cantidad de calor producirá un incremento más notable en los movimientos moleculares, y por lo mismo mayor incremento en la entropía. Una analogía sería la siguiente: una persona que tose en un restaurante lleno no llamará la atención de mucha gente, pero si esa persona tose en una biblioteca, definitivamente sí lo hará. A partir de la relación inversa entre ΔS_{alred} y la temperatura T (en kelvins), es decir, cuanto mayor sea la temperatura menor será ΔS_{alred}, y viceversa, volvemos a escribir la relación anterior como

$$\Delta S_{alred} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T} \tag{17.8}$$

Esta ecuación, que puede derivarse de las leyes de la termodinámica, supone que tanto el sistema como los alrededores están a la temperatura T.

Ahora aplicamos el procedimiento para el cálculo de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} a la síntesis del amoniaco y se observa si la reacción es espontánea a 25°C:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$



La síntesis de NH_3 para N_2 y H_2.

A partir del ejemplo 17.2*b*) tenemos que $\Delta S_{sist} = -199$ J/K · mol, y al sustituir ΔH_{sist} (−92.6 kJ/mol) en la ecuación (17.8), obtenemos

$$\Delta S_{alred} = \frac{-(-92.6 \times 1\,000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

El cambio en la entropía del universo es

$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sist} + \Delta S_{alrd} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Debido a que ΔS_{univ} es positiva, predecimos que la reacción es espontánea a 25°C. Es importante recordar que el hecho de que una reacción sea espontánea no significa que ocurrirá a una rapidez observable. La síntesis del amoniaco es, de hecho, muy lenta a temperatura ambiente. La termodinámica indica si una reacción ocurrirá de manera espontánea en ciertas condiciones, pero no indica qué tan rápido se llevará a cabo. Las rapideces de reacción son el objeto de estudio de la cinética química (vea el capítulo 13).

Tercera ley de la termodinámica y entropía absoluta

Por último, conviene hacer una breve mención de *la tercera ley de la termodinámica*, que está relacionada con la determinación de los valores de la entropía. Hasta ahora hemos relacionado la entropía con los microestados: cuanto mayor sea el número de microestados en un sistema, mayor será la entropía del mismo. Considere una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto (0 K). En estas condiciones, los movimientos moleculares son mínimos y el número de microestados (W) es uno (sólo hay una forma de distribuir los átomos o moléculas para formar un cristal perfecto). Con base en la ecuación (17.1), escribimos

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

De acuerdo con ***la tercera ley de la termodinámica***, *la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto*. A medida que la temperatura aumenta, la libertad de movimiento se incrementa y, con él, el número de microestados. Así, la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor a cero.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Observe también que si el cristal es impuro o tiene defectos, su entropía es mayor a cero incluso a 0 K debido a que no está perfectamente ordenado, y el número de microestados tendría que ser mayor que uno.

El punto importante acerca de la tercera ley de la termodinámica es que permite determinar la entropía *absoluta* de las sustancias. A partir del conocimiento de que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto, es posible medir el incremento de entropía de una sustancia cuando se calienta de 0 K hasta, por ejemplo, 298 K. El cambio de entropía, ΔS, está dado por

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f\end{aligned}$$

El incremento en la entropía se puede calcular a partir del cambio en la temperatura y la capacidad calorífica de la sustancia, más cualquier cambio de fase.

debido a que S_i es cero. Entonces, la entropía de la sustancia a 298 K está dada por ΔS o S_f, que se denomina entropía absoluta porque éste es el valor *verdadero* y no un valor derivado utilizando alguna referencia arbitraria como en el caso de la entalpía estándar de formación. Así, todos los valores de entropía mencionados hasta ahora y los que se halllan en el apéndice 3 son entropías absolutas. Debido a que las mediciones se realizan a 1 atm, por lo regular las entropías absolutas se presentan como entropías estándar. En contraste, no podemos obtener la energía o la entalpía absoluta de una sustancia porque el cero de energía o entalpía está indefinido. En la figura 17.6 se muestra el cambio (aumento) en la entropía de una sustancia en función de la temperatura. En el cero absoluto tiene un valor de entropía de cero (suponiendo que se trata de una sustancia cristalina perfecta). Conforme se calienta, su entropía aumenta en forma gradual como consecuencia del mayor movimiento molecular. En el punto de fusión, es posible medir el apreciable incremento en la entropía conforme se da paso al estado líquido. El calentamiento posterior incrementa la entropía del líquido porque otra vez aumenta el movimiento molecular. Cuando se alcanza el punto de ebullición, hay un gran incremento en la entropía como resultado de la transición de líquido a vapor. Después de esta temperatura, la entropía del gas continúa elevándose al aumentar la temperatura.

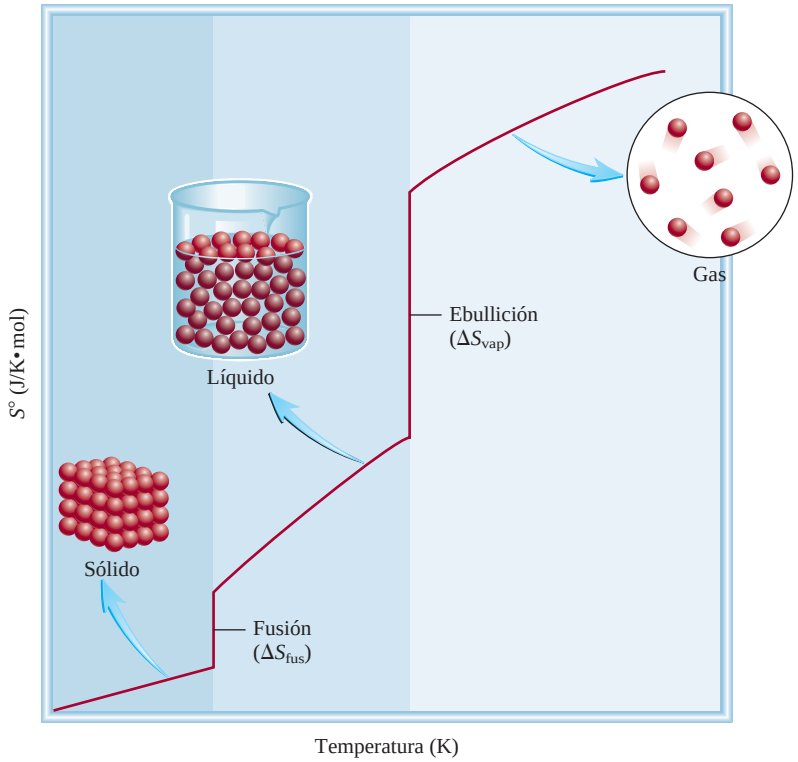


Figura 17.6 *Incremento en la entropía de una sustancia a medida que la temperatura se eleva a partir del cero absoluto.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

17.5 Energía libre de Gibbs

La segunda ley de la termodinámica indica que una reacción espontánea hace que la entropía del universo se incremente, es decir, $\Delta S_{univ} > 0$. Para determinar el signo de ΔS_{univ} cuando ocurre una reacción, es necesario calcular tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Sin embargo, por lo general sólo nos interesa lo que ocurre en un sistema en particular. Por esta razón es deseable tener otra función termodinámica que ayude a determinar si una reacción ocurrirá espontáneamente si sólo se considera al sistema mismo.

A partir de la ecuación (17.4) sabemos que para un proceso espontáneo, se tiene

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$$

Al sustituir $-\Delta H_{sist}/T$ por ΔS_{alred}, escribimos

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T} > 0$$

Al multiplicar ambos lados de la ecuación por T se obtiene

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} > 0$$

Ahora disponemos de un criterio para una reacción espontánea que se expresa sólo en términos de las propiedades del sistema (ΔH_{sist} y ΔS_{sist}). Para simplificar, cambiamos la ecuación anterior multiplicándola por -1 y el signo $>$ se reemplaza por $<$:

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} < 0$$

El cambio en el signo de desigualdad cuando se multiplica la ecuación por -1 es resultado de que $1 > 0$ y $-1 < 0$.

Esta ecuación establece que para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y temperatura T, si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$ es menor que cero, el proceso debe ser espontáneo.

A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza otra función termodinámica denominada ***energía libre de Gibbs***[3] ***(G)***, o simplemente ***energía libre***:

$$G = H - TS \tag{17.9}$$

Todas las cantidades de la ecuación (17.9) son propiedades del sistema, y T es su temperatura. Note que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Igual que H y S, G es una función de estado.

El cambio de energía libre (ΔG) de un sistema para un proceso a *temperatura constante* es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{17.10}$$

Entonces, la energía libre es *la energía disponible para realizar trabajo*. Así, si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), este hecho, por sí solo, garantiza que la reacción es espontánea, sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Observe que lo que se ha hecho es sólo organizar la expresión para el cambio de entropía del universo e igualar el cambio de energía libre del sistema (ΔG) con $-T\Delta S_{univ}$,

[3] Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico estadounidense. Gibbs, uno de los fundadores de la termodinámica, fue un individuo modesto y reservado que pasó casi toda su vida profesional en la Universidad de Yale. Como publicó la mayoría de sus estudios en revistas poco conocidas, Gibbs nunca obtuvo el reconocimiento del que gozó su contemporáneo y admirador, James Maxwell. Incluso en la actualidad, muy poca gente fuera del campo de la química y la física tiene noción de quién fue Gibbs.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

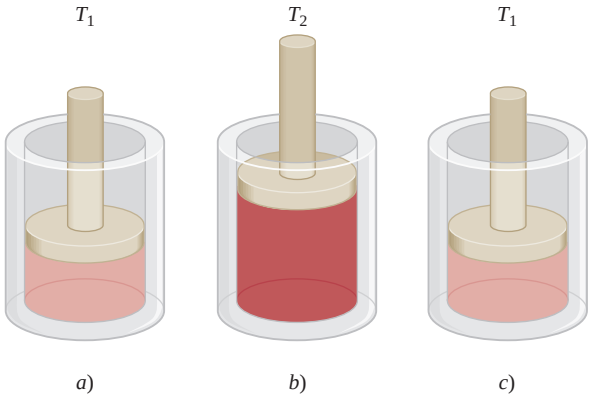
La eficiencia de las máquinas térmicas

Un motor es una máquina que convierte la energía en trabajo; una *máquina térmica* es aquella que convierte *la energía térmica* en trabajo. Las máquinas térmicas desempeñan una función esencial en nuestra sociedad tecnológica; la forma de éstas varía desde motores para automóviles hasta las gigantescas turbinas de vapor que accionan generadores para producir electricidad. Sin importar el tipo de máquina térmica, su nivel de eficiencia es de gran importancia, es decir, con base en una cantidad determinada de suministro de calor, ¿cuánto trabajo útil se puede obtener de esa máquina? La segunda ley de la termodinámica ayuda a responder esta interrogante.

La figura muestra una forma simple de una máquina térmica. Inicialmente, un cilindro ajustado con un pistón de peso insignificante se encuentra a una temperatura T_1. Luego, el cilindro se calienta a una temperatura más alta, T_2. El gas en el cilindro se expande y empuja hacia arriba el pistón. Por último, se hace descender la temperatura del cilindro a T_1 y el aparato regresa a su estado original. El trabajo mecánico se lleva a cabo gracias al movimiento ascendente y descendente del pistón y la repetición de este ciclo.

Una característica única de las máquinas térmicas es que una parte del calor se debe emitir hacia los alrededores cuando ejecutan el trabajo. Con el pistón en la posición elevada, el motor no podrá seguir trabajando hasta que la temperatura del cilindro descienda hasta T_1. El proceso de enfriamiento elimina parte de la energía térmica que de otra forma podría convertirse en trabajo, y como consecuencia limita la eficiencia de las máquinas térmicas.

La figura de la página 791 muestra los procesos de transferencia de calor en una máquina térmica. En un inicio, cierta cantidad de calor fluye desde el depósito de calor (a temperatura T_h)



Máquina térmica simple. a) La máquina inicialmente está en T_1. b) Cuando se calienta a T_2, el pistón es empujado hacia arriba debido a la expansión del gas. c) Cuando su temperatura baja hasta T_1, el pistón regresa a su posición original.

por lo que la atención se centra en los cambios en el sistema. Ahora es posible resumir las condiciones para la espontaneidad y el equilibrio a temperatura y presión constantes en términos de ΔG como sigue:

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química.

$\Delta G > 0$ La reacción es no espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.

$\Delta G = 0$ El sistema está en equilibrio. No hay un cambio neto.

Cambios de energía libre estándar

La ***energía libre estándar de reacción*** (ΔG°_{reac}) es *el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar*. En la tabla 17.2 se resumen las convenciones utilizadas por los químicos para definir los estados estándar de las sustancias puras y de las disoluciones. Para calcular ΔG°_{reac}, comenzamos con la siguiente ecuación

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

El cambio de energía libre estándar para esta reacción está dado por

$$\Delta G^\circ_{reac} = [c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D)] - [a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)] \qquad (17.11)$$

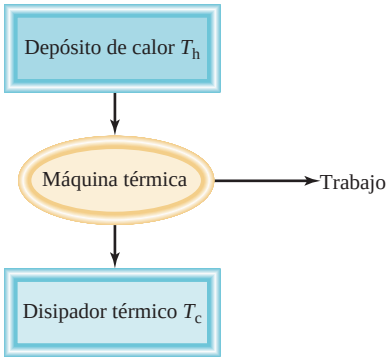
Tabla 17.2

Convenciones para estados estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	Presión de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G^\circ_f = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

* La forma alotrópica más estable a 25°C y 1 atm.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



Transferencias de calor durante el funcionamiento de una máquina térmica.

hacia el interior de la máquina. A medida que ésta trabaja, se cede una parte del calor a los alrededores, o al disipador térmico (a temperatura T_c). Por definición, la eficiencia de una máquina térmica es:

$$\text{eficiencia} = \frac{\text{trabajo útil producido}}{\text{suministro de energía}} \times 100\%$$

El análisis basado en la segunda ley muestra que la eficiencia también se puede expresar como

$$\begin{aligned}\text{eficiencia} &= \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \times 100\% \\ &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\%\end{aligned}$$

Por consiguiente, la eficiencia de una máquina térmica está dada por la diferencia de temperatura entre el depósito de calor y el disipador térmico (ambos en kelvins), dividida entre la temperatura del depósito de calor. En la práctica se toma $(T_h - T_c)$ tan grande como sea posible, pero debido a que T_c no puede ser cero y T_h no puede ser infinito, la eficiencia de la máquina térmica nunca podrá ser de 100 por ciento.

En una planta generadora de energía eléctrica, el vapor sobrecalentado a unos 560°C (833 K) se utiliza para activar una turbina para la generación de electricidad. La temperatura del disipador térmico es alrededor de 38°C (o 311 K). La eficiencia está dada por

$$\begin{aligned}\text{eficiencia} &= \frac{833\text{ K} - 311\text{ K}}{833\text{ K}} \times 100\% \\ &= 63\%\end{aligned}$$

En la práctica, debido a la fricción, la pérdida de calor y otras complicaciones, la eficiencia máxima de una turbina de vapor es cercana a 40%. Por lo tanto, por cada tonelada de carbón utilizado en una planta generadora de energía, ¡una fracción de 0.40 ton genera electricidad, en tanto que el resto termina calentando los alrededores!

o, en general,

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = \Sigma n \Delta G^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m \Delta G^\circ_f(\text{reactivos}) \qquad (17.12)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos. El término ΔG°_f es la ***energía libre estándar de formación*** de un compuesto, es decir, *es el cambio de energía libre que se presenta cuando se sintetiza 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar*. Para la combustión del grafito:

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

el cambio de energía libre estándar [a partir de la ecuación (17.12)] es

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = \Delta G^\circ_f(CO_2) - [\Delta G^\circ_f(\text{C, grafito}) + \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Como en el caso de la entalpía estándar de formación (página 253), definimos como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma alotrópica estable, a 1 atm y 25°C. Así,

$$\Delta G^\circ_f(\text{C, grafito}) = 0 \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Por lo tanto, en este caso el cambio de energía libre estándar para la reacción es igual numéricamente a la energía libre estándar de formación del CO_2:

$$\Delta G^\circ_{reac} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

El apéndice 3 enumera los valores de ΔG°_f para varios compuestos.

En el ejemplo 17.4 se muestran cálculos de los cambios de energía libre estándar.

Ejemplo 17.4

Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C

a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

b) $2MgO(s) \longrightarrow 2Mg(s) + O_2(g)$

Estrategia Para calcular el cambio de la energía libre estándar, buscamos las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos que se encuentran en el apéndice 3 y usamos la ecuación (17.12). Observe que ninguno de los coeficientes estequiométricos tienen unidades, de manera que ΔG°_{reac} está expresado en unidades de kJ/mol, y ΔG°_f para O_2 es cero porque es el elemento alotrópicamente estable a 1 atm y 25°C.

Solución *a*) De acuerdo con la ecuación (17.12), escribimos

$$\Delta G^\circ_{reac} = [\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O)] - [\Delta G^\circ_f(CH_4) + 2\Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Al sustituir los valores apropiados del apéndice 3:

$$\Delta G^\circ_{reac} = [(-394.4\ kJ/mol) + (2)(-237.2\ kJ/mol)] - [(-50.8\ kJ/mol) + (2)(0\ kJ/mol)]$$
$$= -818.0\ kJ/mol$$

b) La ecuación es

$$\Delta G^\circ_{reac} = [2\Delta G^\circ_f(Mg) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(MgO)]$$

A partir de los datos del apéndice 3 escribimos:

$$\Delta G^\circ_{reac} = [(2)(0\ kJ/mol) + (0\ kJ/mol)] - [(2)(-569.6\ kJ/mol)]$$
$$= 1\,139\ kJ/mol$$

Problemas similares: 17.17, 17.18.

Ejercicio de práctica Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$

b) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Aplicaciones de la ecuación (17.10)

De acuerdo con la ecuación (17.10), para predecir el signo de ΔG necesitamos determinar tanto ΔH como ΔS. Un valor negativo de ΔH (una reacción exotérmica) y un valor positivo de ΔS (una reacción que produce un aumento en los microestados del sistema) tienden a hacer negativo el valor de ΔG, aunque la temperatura también influye en la *dirección* de una reacción espontánea. Las cuatro posibilidades para esta relación son:

- Si tanto ΔH como ΔS son positivos, entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T\Delta S$ sea mayor en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es grande.
- Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, entonces ΔG siempre será positivo, independientemente de la temperatura.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 17.3 **Factores que afectan el signo de ΔG en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción se da espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.	$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$
+	−	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	+	ΔG siempre es negativo. La reacción se da espontáneamente a todas las temperaturas.	$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
−	−	La reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

- Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, entonces ΔG siempre será negativo, sin importar la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es negativo, entonces ΔG será negativo sólo cuando $T\Delta S$ sea más pequeño en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

Las temperaturas que hacen que ΔG sea negativo en el primero y el último caso dependen de los valores específicos de ΔH y de ΔS del sistema. En la tabla 17.3 se resumen los efectos de las posibilidades recién descritas.

Revisión de conceptos

a) ¿En qué circunstancias una reacción endotérmica procede espontáneamente?
b) Explique por qué en muchas reacciones en las cuales tanto las especies reactivas como el producto están en la fase de disolución, ΔH suele dar una buena idea acerca de la espontaneidad de una reacción a 298 K.

Antes de aplicar el cambio en la energía libre para predecir la espontaneidad de una reacción, es conveniente distinguir entre ΔG y $\Delta G°$. Suponga que llevamos a cabo una reacción en disolución con todos los reactivos en sus estados estándar (es decir, todos a una concentración de 1 *M*). Tan pronto como comienza la reacción, la condición de estado estándar no existe más para los reactivos o productos debido a que sus concentraciones son diferentes de 1 *M*. En condiciones de estado no estándar, debemos utilizar el signo ΔG en vez del $\Delta G°$ para predecir la dirección de la reacción. El signo de $\Delta G°$, por otro lado, nos dice si los productos o los reactivos están favorecidos cuando el sistema en reacción alcanza el equilibrio. Así, un valor negativo de $\Delta G°$ indica que la reacción favorece la formación del producto, en tanto que un valor positivo de $\Delta G°$ indica que habrá más reactivos que productos en equilibrio.

Ahora consideraremos dos aplicaciones específicas de la ecuación (17.10).

En la sección 17.6 veremos una ecuación que relaciona $\Delta G°$ con la constante de equilibrio *K*.

La temperatura y las reacciones químicas

El óxido de calcio (CaO), también llamado "cal viva", es una sustancia inorgánica muy importante que se utiliza en la fabricación del acero, en la producción de calcio metálico, en la industria del papel, en el tratamiento de agua y en el control de la contaminación. Se le prepara a partir de la descomposición de la piedra caliza ($CaCO_3$) en un horno a alta temperatura:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La reacción es reversible y el CaO se combina fácilmente con el CO_2 para formar $CaCO_3$. La presión del CO_2 en equilibrio con el $CaCO_3$ y el CaO aumenta con la temperatura. En

La producción de cal viva (CaO) a partir de piedra caliza ($CaCO_3$) en un horno rotatorio.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

la preparación industrial de la cal viva, el sistema nunca se mantiene en equilibrio; en realidad el CO_2 se elimina del horno en forma constante para desplazar el equilibrio de izquierda a derecha, lo que favorece la formación de óxido de calcio.

La información importante para el químico práctico es la temperatura a la que se descompone el $CaCO_3$ de manera apreciable (es decir, la temperatura a la cual la reacción se hace espontánea). Se puede hacer un cálculo confiable de esta temperatura como se muestra a continuación. Con los datos del apéndice 3, primero calculamos $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 25°C. Para la determinación de $\Delta H°$ utilizamos la ecuación (6.18):

$$\begin{aligned}\Delta H° &= [\Delta H_f°(CaO) + \Delta H_f°(CO_2)] - [\Delta H_f°(CaCO_3)] \\ &= [(-635.6\ kJ/mol) + (-393.5\ kJ/mol)] - (-1\,206.9\ kJ/mol) \\ &= 177.8\ kJ/mol\end{aligned}$$

A continuación utilizamos la ecuación (17.6), para encontrar $\Delta S°$:

$$\begin{aligned}\Delta S° &= [S°(CaO) + S°(CO_2)] - S°(CaCO_3) \\ &= [(39.8\ J/K \cdot mol) + (213.6\ J/K \cdot mol)] - (92.9\ J/K \cdot mol) \\ &= 160.5\ J/K \cdot mol\end{aligned}$$

De la ecuación (17.10),

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta G° &= 177.8\ kJ/mol - (298\ K)(160.5\ J/K \cdot mol)\left(\frac{1\ kJ}{1\,000\ J}\right) \\ &= 130.0\ kJ/mol\end{aligned}$$

Debido a que $\Delta G°$ es una cantidad positiva grande, concluimos que la reacción no favorece la formación de producto a 25°C (o 298 K). Efectivamente, la presión de CO_2 es tan baja a temperatura ambiente que no se puede medir. Para hacer negativo $\Delta G°$, primero tenemos que encontrar la temperatura para la cual $\Delta G°$ es igual a cero, es decir,

$$0 = \Delta H° - T\Delta S°$$

o

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta H°}{\Delta S°} \\ &= \frac{(177.8\ kJ/mol)(1\,000\ J/1\ kJ)}{160.5\ J/K \cdot mol} \\ &= 1\ 108\ K \text{ o } 835°C\end{aligned}$$

A temperaturas mayores de 835°C, $\Delta G°$ se vuelve negativo, lo que indica que la reacción ahora favorece la formación de CaO y CO_2. Por ejemplo, a 840°C o 1 113 K,

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= 177.8\ kJ/mol - (1\,113\ K)(160.5\ J/K \cdot mol)\left(\frac{1\ kJ}{1\,000\ J}\right) \\ &= -0.8\ kJ/mol\end{aligned}$$

Es necesario hacer énfasis en dos puntos respecto del cálculo anterior. Primero, utilizamos los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$ a 25°C para calcular los cambios que tienen lugar a temperaturas mucho mayores. Debido a que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ cambian con la temperatura, esta aproximación no da un valor exacto de $\Delta G°$; empero, se trata de un cálculo con una estimación bastante buena. Segundo, no debemos cometer el error de pensar que nada pasa por debajo de los 835°C y que a 835°C el $CaCO_3$ repentinamente comienza a

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

descomponerse. Por el contrario, el hecho de que $\Delta G°$ sea positivo a temperaturas por debajo de 835°C no significa que no se produzca CO_2; lo que indica es que la presión del CO_2 gaseoso formado a esa temperatura será menor a 1 atm (el valor de su estado estándar; vea la tabla 17.2). Como se indica en la figura 17.7, la presión del CO_2 aumenta al principio en forma muy lenta con la temperatura y se hace más fácilmente cuantificable arriba de los 700°C. La importancia de los 835°C es que es la temperatura a la que la presión de equilibrio del CO_2 alcanza el valor de 1 atm. Por arriba de 835°C, la presión de equilibrio del CO_2 sobrepasa el valor de 1 atm.

La constante de equilibrio de esta reacción es $K_p = P_{CO_2}$.

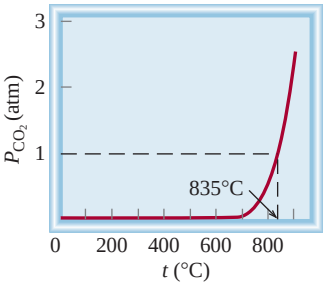


Figura 17.7 *Presión de equilibrio de CO_2 a partir de la descomposición de $CaCO_3$ en función de la temperatura. Esta curva se calcula al suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la reacción no cambian con la temperatura.*

Transiciones de fase

A la temperatura en que ocurre una transición de fase (el punto de fusión o el punto de ebullición) el sistema está en equilibrio ($\Delta G = 0$), por lo que la ecuación (17.10) queda

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

o

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Consideremos primero el equilibrio hielo-agua. Para la transición hielo ⟶ agua, ΔH es el calor molar de fusión (vea la tabla 11.8) y T es el punto de fusión. Por lo tanto, el cambio de entropía es

$$\Delta S_{\text{hielo}\rightarrow\text{agua}} = \frac{6\,010\ \text{J/mol}}{273\ \text{K}} = 22.0\ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

La fusión del hielo es un proceso endotérmico (ΔH es positivo), y el de la congelación del agua es exotérmico (ΔH es negativo).

Así, cuando 1 mol de hielo se funde a 0°C, hay un aumento de entropía de 22.0 J/K · mol. Este aumento de entropía es congruente con el aumento de microestados del sólido al líquido. En el caso contrario, para la transición agua ⟶ hielo, la disminución de entropía está dada por

$$\Delta S_{\text{agua}\rightarrow\text{hielo}} = \frac{-6\,010\ \text{J/mol}}{273\ \text{K}} = -22.0\ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

Por lo general, en el laboratorio se realizan cambios unidireccionales, es decir, ya sea de hielo a agua o de agua a hielo. Con la ecuación $\Delta S = \Delta H/T$ es posible calcular el cambio de entropía en cada uno de los dos casos, siempre que la temperatura permanezca en 0°C. Para la transición agua ⟶ vapor se aplica el mismo procedimiento. En este caso ΔH es el calor de vaporización y T es el punto de ebullición del agua. En el ejemplo 17.5 se analizan las transiciones de fase para el benceno.

Ejemplo 17.5

Los calores molares de fusión y vaporización del benceno son 10.9 kJ/mol y 31.0 kJ/mol, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para las transiciones sólido ⟶ líquido y líquido ⟶ vapor para el benceno. A 1 atm de presión, el benceno funde a 5.5°C y hierve a 80.1°C.

Estrategia En el punto de fusión, el benceno sólido y el benceno líquido están en equilibrio. Por lo tanto, $\Delta G = 0$. De la ecuación (17.10) tenemos $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ o $\Delta S = \Delta H/T$. Para calcular el cambio de entropía para la transición benceno sólido ⟶ benceno líquido, escribimos $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T_{\text{f}}$. Aquí ΔH_{fus} es positivo para un proceso endotérmico, de manera que ΔS_{fus} también es positivo, lo esperado para una transición de sólido a líquido. El mismo procedimiento se aplica para la transición del benceno líquido ⟶ vapor de benceno. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

(*continúa*)

Benceno líquido y sólido en equilibrio a 5.5°C.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Solución El cambio de entropía para fundir 1 mol de benceno a 5.5°C es

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$
$$= \frac{(10.9\ \text{kJ/mol})(1\,000\ \text{J/1 kJ})}{(5.5 + 273)\ \text{K}}$$
$$= 39.1\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

De manera similar, el cambio de entropía para hervir 1 mol de benceno a 80.1°C es

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$
$$= \frac{(31.0\ \text{kJ/mol})(1\,000\ \text{J/1 kJ})}{(80.1 + 273)\ \text{K}}$$
$$= 87.8\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

Verificación Como la vaporización crea más microestados que el proceso de fusión $\Delta S_{vap} > \Delta S_{fus}$.

Problema similar: 17.64.

Ejercicio de práctica Los calores molares de fusión y vaporización del argón son 1.3 kJ/mol y 6.3 kJ/mol; los puntos de fusión y ebullición del argón son −190°C y −186°C, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para la fusión y la vaporización.

Revisión de conceptos

Considere la sublimación del yodo (I_2) a 45°C en un matraz cerrado como el mostrado aquí. Si la entalpía de sublimación es de 62.4 kJ/mol, ¿cuál es el ΔS para la sublimación?

17.6 Energía libre y equilibrio químico

Como se mencionó antes, durante el curso de una reacción química no todos los reactivos y productos estarán en sus estados estándar. En esta condición, la relación entre ΔG y $\Delta G°$, la cual puede derivarse de la termodinámica, es

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad (17.13)$$

Observe que las unidades de ΔG y $\Delta G°$ son kJ/mol, donde la unidad "por mol" cancela la que está en R.

donde R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta de la reacción y Q es el cociente de reacción (vea la página 639). Observamos que ΔG depende de dos cantidades: $\Delta G°$ y $RT \ln Q$. Para una reacción dada a la temperatura T,

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

el valor de $\Delta G°$ es fijo, pero el de $RT \ln Q$ no lo es porque Q varía de acuerdo con la composición de la mezcla de reacción. Consideraremos dos casos especiales:

Caso 1: Un valor negativo grande de $\Delta G°$ tenderá a convertir ΔG también en negativo. Por lo tanto, la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se haya formado una cantidad significativa de producto. Hasta este momento, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente positivo para coincidir en magnitud con el término negativo $\Delta G°$.

Caso 2: Si $\Delta G°$ tiene un valor grande positivo, tenderá a convertir ΔG en positivo. Por ende, la reacción neta procederá de derecha a izquierda hasta que se haya formado una cantidad significativa de reactivo. En ese punto, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente negativo para coincidir en magnitud con el término positivo $\Delta G°$.

Por definición, en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio. Entonces

Tarde o temprano, una reacción reversible alcanzará el equilibrio.

$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

o

$$\Delta G° = -RT \ln K \tag{17.14}$$

En esta ecuación se utiliza K_P para los gases y K_c para las reacciones en disolución. Observe que cuanto mayor sea K, $\Delta G°$ será más negativo. Para los químicos, la ecuación (17.14) es una de las más importantes de la termodinámica porque permite calcular la constante de equilibrio de una reacción si conocemos el cambio de energía libre estándar, y viceversa.

Resulta significativo el hecho de que la ecuación (17.14) relaciona la constante de equilibrio con el cambio de energía libre *estándar* $\Delta G°$ y no con el cambio de energía libre *real* ΔG. La energía libre real del sistema cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio. Por otra parte, $\Delta G°$ es constante para una reacción en particular a una temperatura dada. En la figura 17.8 se muestran los gráficos de energía libre de un sistema de reacción contra el grado de avance para dos tipos de reacciones. Como podrá observar, si $\Delta G° < 0$, en el equilibrio hay mayor cantidad de productos que de

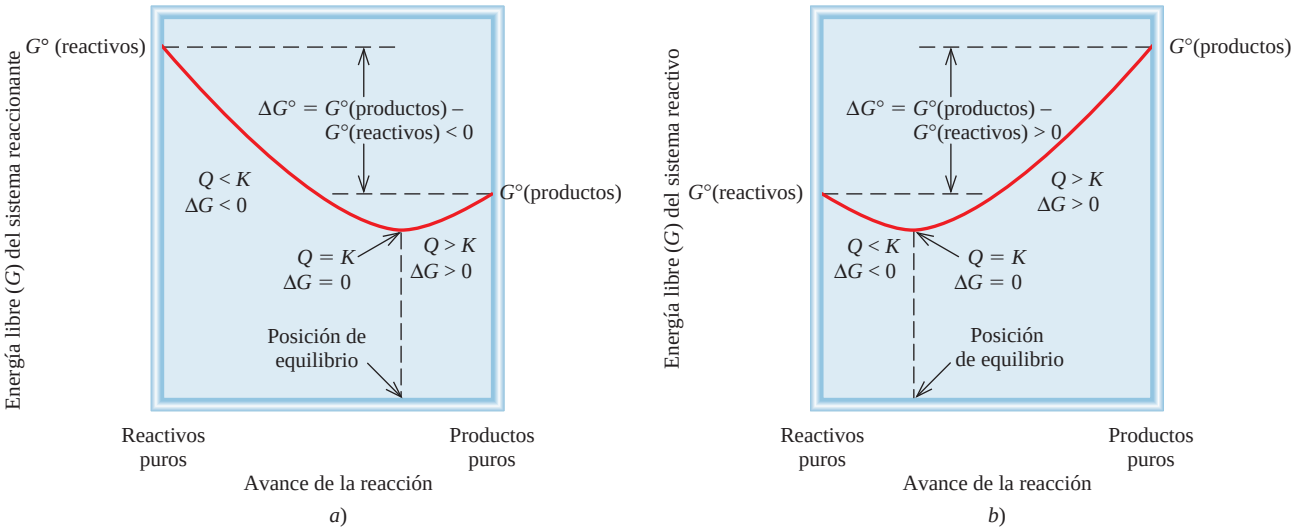


Figura 17.8 *a) $\Delta G° < 0$. En el equilibrio hay una conversión significativa de reactivos a productos. b) $\Delta G° > 0$. En el equilibrio los reactivos están favorecidos sobre los productos. En ambos casos, la reacción neta hacia el equilibrio es de izquierda a derecha (reactivos a productos) si $Q < K$ y de derecha a izquierda (productos a reactivos) si $Q > K$. En equilibrio $Q = K$.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 17.4 **Relación entre $\Delta G°$ y K como lo predice la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$**

K	$\ln K$	$\Delta G°$	Comentarios
> 1	Positivo	Negativo	Los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio.
$= 1$	0	0	Los productos y reactivos son igualmente favorecidos en el equilibrio.
< 1	Negativo	Positivo	Los reactivos están favorecidos sobre los productos en el equilibrio.

reactivos. Por lo contrario, si $\Delta G° > 0$, en el equilibrio habrá mayor cantidad de reactivos que de productos. En la tabla 17.4 se resumen las tres relaciones posibles que hay entre $\Delta G°$ y K, como lo predice la ecuación (17.14). Recuerde esta importante distinción: es el signo de ΔG y no el de $\Delta G°$ el que determina la dirección de la espontaneidad de una reacción. El signo de $\Delta G°$ sólo se refiere a las cantidades relativas de productos y reactivos cuando se alcanza el equilibrio, no la dirección de la reacción neta.

Para reacciones con constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeñas, por lo general es muy difícil, cuando no imposible, conocer los valores de K midiendo las concentraciones de todas las especies reactivas. Considere, por ejemplo, la formación del óxido nítrico a partir de nitrógeno molecular y de oxígeno molecular:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

A 25°C, la constante de equilibrio K_P es

$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} = 4.0 \times 10^{-31}$$

El valor tan pequeño de K_P significa que la concentración de NO en el equilibrio será demasiado baja. En ese caso, es mejor obtener la constante de equilibrio a partir de $\Delta G°$. (Como hemos visto, $\Delta G°$ puede calcularse a partir de los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$.) Por otra parte, la constante de equilibrio para la formación del yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular es cercana a la unidad, a temperatura ambiente:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Para esta reacción es más fácil medir K_P y después calcular $\Delta G°$, con la ecuación (17.14), que medir $\Delta H°$ y $\Delta S°$ y utilizar la ecuación (17.10).

En los ejemplos 17.6 a 17.8 se muestra el empleo de las ecuaciones (17.13) y (17.14).

Ejemplo 17.6

Utilizando los datos del apéndice 3, calcule la constante de equilibrio (K_P) para la siguiente reacción, a 25°C:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

Estrategia De acuerdo con la ecuación (17.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar, es decir, $\Delta G° = -RT \ln K$. Por lo tanto, necesitamos calcular primero $\Delta G°$ siguiendo el procedimiento del ejemplo 17.4. Después podremos calcular K_P. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Solución De acuerdo con la ecuación (17.12),

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reac} &= [2\Delta G^\circ_f(H_2) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(H_2O)] \\ &= [(2)(0\ kJ/mol) + (0\ kJ/mol)] - [(2)(-237.2\ kJ/mol)] \\ &= 474.4\ kJ/mol\end{aligned}$$

Mediante la ecuación (17.14) tenemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reac} &= -RT \ln K_P \\ 474.4\ kJ/mol \times \frac{1000\ J}{1\ kJ} &= -(8.314\ J/K \cdot mol)(298\ K) \ln K_P \\ \ln K_P &= -191.5 \\ K_P &= e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

Para calcular K_P teclee en su calculadora -191.5 y después presione la tecla etiquetada "e" o "ln (inverso) x".

Comentario Esta constante de equilibrio tan pequeña es congruente con el hecho de que el agua no se descompone espontáneamente para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos a 25°C. Por lo tanto, un valor grande positivo de ΔG° favorece los reactivos sobre los productos en el equilibrio.

Problemas similares: 17.23, 17.26.

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

a 25°C.

Ejemplo 17.7

En el capítulo 16 analizamos el producto de solubilidad de las sustancias ligeramente solubles. Utilizando el producto de solubilidad del cloruro de plata a 25°C (1.6×10^{-10}), calcule ΔG° para el proceso

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Estrategia De acuerdo con la ecuación (17.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar, es decir, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Como éste es un equilibrio heterogéneo, el producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio. Calculamos el cambio de energía libre estándar a partir del valor de K_{ps} del AgCl. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución El equilibrio de solubilidad para AgCl es

$$\begin{aligned}AgCl(s) &\rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \\ K_{ps} &= [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

Por medio de la ecuación (17.14), tenemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314\ J/K \cdot mol)(298\ K) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4\ J/mol \\ &= 56\ kJ/mol\end{aligned}$$

Verificación ΔG°, grande y positivo, indica que AgCl es ligeramente soluble y que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda.

Problema similar: 17.25.

Ejercicio de práctica Calcule ΔG° para el siguiente proceso, a 25°C:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

El K_{ps} de BaF_2 es 1.7×10^{-6}.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 17.8

La constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es de 0.113 a 298 K, que corresponde a un cambio de energía libre estándar de 5.40 kJ/mol. En un experimento determinado, las presiones iniciales son $P_{NO_2} = 0.122$ atm y $P_{N_2O_4} = 0.453$ atm. Calcule ΔG para la reacción con esas presiones y prediga la dirección de la reacción neta hacia el equilibrio.

Estrategia A partir de la información dada podemos ver que ni el reactivo ni el producto están en su estado estándar de 1 atm. Para determinar la dirección de la reacción neta es necesario calcular el cambio de energía libre en condiciones no estándar (ΔG) mediante la ecuación (17.13) y el valor dado de $\Delta G°$. Observe que las presiones parciales se expresan como cantidades adimensionales en el cociente de reacción Q_P debido a que están divididas entre el valor del estado estándar de 1 atm (vea la página 627 y la tabla 17.2).

Solución A partir de la ecuación (17.3) se puede escribir

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT \ln Q_P \\ &= \Delta G° + RT \ln \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0.122)^2}{0.453} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8.46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3.06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3.06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Como $\Delta G < 0$, la reacción neta procede de izquierda a derecha para alcanzar el equilibrio.

Verificación Observe que aunque $\Delta G° > 0$, podemos hacer que la reacción favorezca inicialmente la formación del producto con una pequeña concentración (presión) del producto comparada con la del reactivo. Confirme la predicción al mostrar que $Q_P < K_P$.

Problemas similares: 17.27, 17.28.

Ejercicio de práctica La K_p para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ es 4.3×10^{-4} a 375°C. En un experimento, las presiones iniciales son: $P_{H_2} = 0.40$ atm, $P_{N_2} = 0.86$ atm y $P_{NH_3} = 4.4 \times 10^{-3}$ atm. Calcule ΔG para la reacción y prediga el sentido de la reacción neta.

Revisión de conceptos

Una reacción tiene un $\Delta H°$ positivo y una $\Delta S°$ negativo. ¿La constante de equilibrio (K) para esta reacción es mayor a 1, igual a 1 o menor a 1?

17.7 Termodinámica en los sistemas vivos

Muchas reacciones bioquímicas tienen valor positivo de $\Delta G°$, sin embargo, son esenciales para la vida. En los sistemas vivos estas reacciones están acopladas con algún proceso energéticamente favorable, que tiene un valor negativo de $\Delta G°$. El principio de *reacciones acopladas* se basa en un concepto sencillo: podemos utilizar una reacción favorable termodinámicamente para producir otra reacción no favorable. Considere un proceso industrial. Suponga que deseamos extraer zinc a partir del mineral esfalerita (ZnS). La siguiente reacción no se lleva a cabo, debido a que tiene un valor muy positivo de $\Delta G°$:

$$ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) \qquad \Delta G° = 198.3 \text{ kJ/mol}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

La termodinámica de una liga

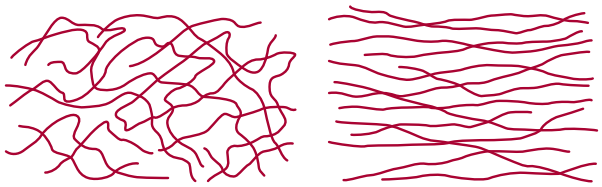
Es conocido por todos cuán útil puede ser una liga de hule. Pero no todo el mundo está consciente de que una liga tiene algunas propiedades termodinámicas interesantes basadas en su estructura.

Usted puede llevar a cabo fácilmente los siguientes experimentos con una liga de hule que tenga al menos 0.5 cm de ancho. Estire con rapidez la liga y después presiónela contra sus labios. Sentirá un ligero efecto de calor. Después, invierta el proceso. Estire la liga y sosténgala en esa posición unos cuantos segundos. Luego con rapidez libere la tensión y presione la liga contra sus labios. Esta vez sentirá un efecto ligeramente refrigerante. El análisis de la termodinámica de estos dos experimentos nos puede decir algo acerca de la estructura molecular del hule.

Al reordenar la ecuación (17.10) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) resulta

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

El efecto de calor (un proceso exotérmico) debido al estiramiento significa que $\Delta H < 0$, y dado que el estiramiento es no espontáneo (es decir, $\Delta G > 0$ y $-\Delta G < 0$) $T\Delta S$ debe ser negativo. Debido a que T, la temperatura absoluta, siempre es positiva, se concluye que ΔS producto del estiramiento debe ser negativo, y, por lo tanto, el hule en su estado natural está más enredado (tiene más microestados) que cuando está bajo tensión.



a) *b)*

a) Moléculas de hule en su estado normal. Observe el alto grado de enredamiento (el gran número de microestados y la alta entropía). b) En tensión, las moléculas se alinean y la distribución se vuelve mucho más ordenada (un número pequeño de microestados y hay entropía baja).

Cuando la tensión es liberada, la liga estirada regresa espontáneamente a su forma original, esto es, ΔG es negativo y $-\Delta G$ es positivo. El efecto refrigerante significa que es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), de tal manera que $T\Delta S$ es positivo. Así, la entropía de la liga de hule se incrementa cuando pasa de la forma estirada a su estado natural.

Por otra parte, la combustión del azufre para formar dióxido de azufre sí es favorecida como consecuencia de su gran valor negativo de $\Delta G°$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G° = -300.1 \text{ kJ/mol}$$

Mediante el acoplamiento de estas dos reacciones es posible llevar a cabo la separación del zinc, a partir del sulfuro de zinc. En la práctica, se calienta el ZnS en presencia de aire de manera que la tendencia del S a formar SO_2 promueva la descomposición del ZnS:

$$\begin{array}{rll} ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) & \Delta G° = 198.3 \text{ kJ/mol} \\ S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta G° = -300.1 \text{ kJ/mol} \\ \hline ZnS(s) + O_2(g) \longrightarrow Zn(s) + SO_2(g) & \Delta G° = -101.8 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Las reacciones acopladas tienen un papel primordial en la supervivencia de la raza humana. En los sistemas biológicos, las enzimas facilitan una gran cantidad de reacciones que son no espontáneas. Por ejemplo, en el cuerpo humano, las moléculas alimenticias, representadas por la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se convierten en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo, liberando una gran cantidad de energía libre:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta G° = -2\,880 \text{ kJ/mol}$$

En una célula viva esta reacción no procede en una sola etapa (como sucedería al quemar glucosa en una flama); con la participación de las enzimas, la molécula de glucosa se rompe en una serie de etapas. Gran parte de la energía que se libera durante el proceso

Una analogía mecánica para reacciones acopladas. Podemos hacer que el peso más pequeño se mueva hacia arriba (un proceso no espontáneo) al acoplarlo con la caída de un peso mayor.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

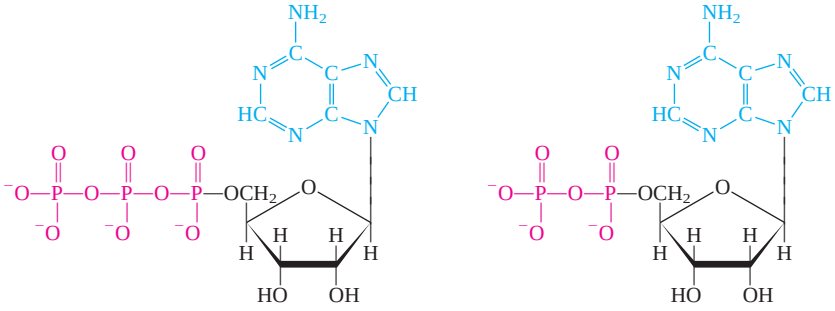


Figura 17.9 *Estructura del ATP y el ADP en sus formas ionizadas. El grupo adenina está en azul, el grupo ribosa en negro y el grupo fosfato en rojo. Observe que el ADP tiene un grupo fosfato menos que el ATP.*

se utiliza para formar trifosfato de adenosina (ATP), a partir de difosfato de adenosina (ADP) y ácido fosfórico (figura 17.9):

$$ADP + H_3PO_4 \longrightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G^\circ = +31 \text{ kJ/mol}$$

La función del ATP es almacenar energía libre hasta que la necesite alguna célula. En condiciones adecuadas, el ATP se hidroliza para formar ADP y ácido fosfórico, con lo cual se desprenden 31 kJ/mol de energía libre, que puede utilizarse en reacciones que no son favorables energéticamente, como la síntesis de proteínas.

Las proteínas son polímeros formados por aminoácidos. Los pasos para la síntesis de una molécula de proteína incluyen la unión de aminoácidos individuales. Considere la formación del dipéptido (una unidad formada por dos aminoácidos) alanilglicina, a partir de alanina y glicina. Esta reacción representa el primer paso en la síntesis de una molécula de proteína:

$$\text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{Alanilglicina} \quad \Delta G^\circ = +29 \text{ kJ/mol}$$

Como ve, esta reacción no favorece la formación del producto, y en el equilibrio sólo se formaría una pequeña cantidad del dipéptido. Sin embargo, con la participación de una enzima, la reacción se acopla con la hidrólisis del ATP como sigue:

$$ATP + H_2O + \text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow ADP + H_3PO_4 + \text{Alanilglicina}$$

El cambio total de energía libre está dado por $\Delta G^\circ = -31$ kJ/mol + 29 kJ/mol = -2 kJ/mol, lo que significa que la reacción acoplada es espontánea, y en estas condiciones se formará una cantidad apreciable de alanilglicina. En la figura 17.10 se muestra la conversión entre ATP-ADP que actúa como almacenamiento de energía (del metabolismo) y liberación de energía libre (de la hidrólisis del ATP) para que ocurran las reacciones esenciales.

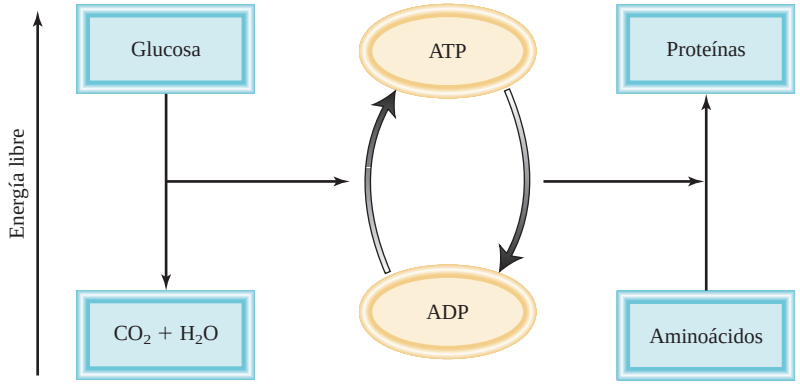


Figura 17.10 *Representación esquemática de la síntesis del ATP y sus reacciones acopladas en los sistemas vivos. La conversión de la glucosa en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo libera energía libre. La energía libre liberada se utiliza para convertir ADP en ATP. Las moléculas de ATP se utilizan como una fuente de energía para promover reacciones desfavorecidas, como la síntesis de proteínas a partir de los aminoácidos.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ecuaciones clave

$S = k \ln W$	(17.1)	Relaciona la entropía con el número de microestados.
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$	(17.4)	La segunda ley de la termodinámica (proceso espontáneo).
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$	(17.5)	La segunda ley de la termodinámica (proceso de equilibrio).
$\Delta S^\circ_{reac} = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos})$	(17.7)	Cambio de la entropía estándar de una reacción.
$G = H - TS$	(17.9)	Definición de la energía libre de Gibbs.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(17.10)	Cambio de la energía libre a temperatura constante.
$\Delta G^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta G^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G^\circ_f(\text{reactivos})$	(17.12)	Cambio de la energía libre estándar de una reacción.
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	(17.13)	Relación entre el cambio de la energía libre y el cambio de la energía libre estándar y el cociente de reacción.
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	(17.14)	Relación entre el cambio de la energía libre estándar y la constante de equilibrio.

Resumen de conceptos

1. La entropía se describe como una medida de las diferentes formas en que un sistema puede dispersar su energía. Cualquier proceso espontáneo debe generar un incremento neto en la entropía en el universo (segunda ley de la termodinámica).
2. La entropía estándar de una reacción química se puede calcular a partir de las entropías absolutas de los reactivos y los productos.
3. La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es de 0 a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
4. En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es menor a cero para un proceso espontáneo y mayor a cero para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio, $\Delta G = 0$.
5. Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
6. El cambio de energía libre estándar para una reacción, ΔG°, se obtiene a partir de las energías libres estándar de formación de los reactivos y los productos.
7. La constante de equilibrio de una reacción y su cambio de energía libre estándar se relacionan mediante la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
8. La mayor parte de las reacciones biológicas son no espontáneas. Ocurren gracias a la hidrólisis del ATP, para la cual ΔG° es negativo.

Términos básicos

Energía libre (G), p. 789
Energía libre de Gibbs (G), p. 789
Energía libre estándar de formación (ΔG°_f), p. 791
Energía libre estándar de reacción (ΔG°_{reac}), p. 790
Entropía (S), p. 778
Entropía estándar de una reacción (ΔS°_{reac}), p. 784
Segunda ley de la termodinámica, p. 783
Tercera ley de la termodinámica, p. 787

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Preguntas y problemas

Procesos espontáneos y entropía

Preguntas de repaso

17.1 Explique qué significa proceso espontáneo. Dé dos ejemplos de procesos espontáneos y dos ejemplos de procesos no espontáneos.

17.2 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son? *a*) disolver sal de mesa (NaCl) en sopa caliente; *b*) escalar el Monte Everest; *c*) esparcir una fragancia en un cuarto destapando una botella de perfume, y *d*) separar helio y neón de una mezcla de gases.

17.3 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son a una temperatura dada?

a) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución saturada

b) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución no saturada

c) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución sobresaturada

17.4 Defina "entropía". ¿Cuáles son las unidades de la entropía?

Problemas

17.5 ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?

a) Un sólido se funde.

b) Un líquido se congela.

c) Un líquido hierve.

d) Un vapor se convierte en un sólido.

e) Un vapor se condensa en un líquido.

f) Un sólido sublima.

g) La urea se disuelve en agua.

17.6 Considere la distribución de la figura 17.1. Debido a que el volumen de los dos bulbos es el mismo, la probabilidad de hallar una molécula en cualquier bulbo es de $\frac{1}{2}$. Calcule la probabilidad de que todas las moléculas terminen en el mismo bulbo si el número es: *a*) 2, *b*) 100 y *c*) 6×10^{23}. Con base en sus resultados, explique por qué la situación mostrada en la figura 17.1*b*) no se observará en un sistema macroscópico.

Segunda ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

17.7 Enuncie la segunda ley de la termodinámica con palabras y exprésela matemáticamente.

17.8 Enuncie la tercera ley de la termodinámica y explique su utilidad para calcular los valores de entropía.

Problemas

17.9 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, seleccione la que tenga el mayor valor de entropía a 25°C. Se utiliza la misma cantidad molar para hacer la comparación. Explique en qué basó su elección. *a*) Li(*s*) o Li(*l*); *b*) $C_2H_5OH(l)$ o $CH_3OCH_3(l)$ (*Sugerencia:* ¿Cuál de esas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno?); *c*) Ar(*g*) o Xe(*g*); *d*) CO(*g*) o $CO_2(g)$; *e*) $O_2(g)$ u $O_3(g)$, y *f*) $NO_2(g)$ o $N_2O_4(g)$.

17.10 Acomode las siguientes sustancias (1 mol de cada una) en orden de entropía creciente a 25°C: *a*) Ne(*g*), *b*) $SO_2(g)$, *c*) Na(*s*), *d*) NaCl(*s*), *e*) $H_2(g)$. Dé las razones que justifiquen el orden establecido.

17.11 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

b) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

17.12 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

b) $2Al(s) + 3ZnO(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Zn(s)$

c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

17.13 Sin consultar el apéndice 3, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones. Dé las razones que justifiquen su predicción.

a) $2KClO_4(s) \longrightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

b) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$

c) $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$

d) $N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$

17.14 Diga si se espera que el signo del cambio de entropía sea positivo o negativo para cada uno de los siguientes procesos y justifique su predicción.

a) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$

b) $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

c) $H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$

d) $U(s) + 3F_2(g) \longrightarrow UF_6(s)$

Energía libre de Gibbs

Preguntas de repaso

17.15 Defina "energía libre". ¿Cuáles son sus unidades?

17.16 ¿Por qué es más conveniente predecir la dirección de una reacción en términos de ΔG_{sist} que en términos de ΔS_{univ}? ¿En qué condiciones se utiliza ΔG_{sist} para predecir la espontaneidad de una reacción?

Problemas

17.17 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

b) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

c) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

(*Sugerencia:* Busque las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos en el apéndice 3.)

17.18 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$

b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Para los datos termodinámicos consulte el apéndice 3.

17.19 A partir de los valores de ΔH y ΔS, prediga cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas a 25°C. Reacción A: $\Delta H = 10.5$ kJ/mol, $\Delta S = 30$ J/K · mol; reacción B: $\Delta H = 1.8$ kJ/mol, $\Delta S = -113$ J/K · mol. Si las reacciones son no espontáneas a 25°C, ¿a qué temperatura puede hacerse espontánea cada una?

17.20 Encuentre la temperatura a la cual serán espontáneas las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS: *a*) $\Delta H = -126$ kJ/mol, $\Delta S = 84$ J/K · mol; *b*) $\Delta H = -11.7$ kJ/mol, $\Delta S = -105$ J/K · mol.

Energía libre y equilibrio químico

Preguntas de repaso

17.21 Explique la diferencia entre ΔG y $\Delta G°$.

17.22 Explique por qué la ecuación (17.14) tiene gran importancia en química.

Problemas

17.23 Calcule K_P para la siguiente reacción a 25°C:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \quad \Delta G° = 2.60 \text{ kJ/mol}$$

17.24 Para la autoionización del agua a 25°C,

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

K_w es 1.0×10^{-14}. ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para este proceso?

17.25 Considere la siguiente reacción a 25°C:

$$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Calcule $\Delta G°$ para la reacción; el K_{ps} para el $Fe(OH)_2$ es de 1.6×10^{-14}.

17.26 Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C.

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

17.27 *a*) Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C. Los valores de $\Delta G_f°$ son 0 para el $Cl_2(g)$, −286 kJ/mol para el $PCl_3(g)$ y −325 kJ/mol para el $PCl_5(g)$.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

b) Calcule ΔG para la reacción si las presiones parciales de la mezcla inicial son $P_{PCl_5} = 0.0029$ atm, $P_{PCl_3} = 0.27$ atm y $P_{Cl} = 0.40$ atm.

17.28 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

es de 4.40 a 2 000 K. *a*) Calcule $\Delta G°$ para la reacción. *b*) Calcule ΔG para la reacción cuando las presiones parciales son $P_{H_2} = 0.25$ atm, $P_{CO_2} = 0.78$ atm, $P_{H_2O} = 0.66$ atm y $P_{CO} = 1.20$ atm.

17.29 Considere la descomposición del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la presión del CO_2, en atm, en un proceso en equilibrio: *a*) a 25°C y *b*) a 800°C. Suponga que $\Delta H° = 177.8$ kJ/mol y $\Delta S° = 160.5$ J/K · mol para el intervalo de la temperatura.

17.30 La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

es de 5.62×10^{35} a 25°C. Calcule $\Delta G_f°$ para el $COCl_2$ a 25°C.

17.31 A 25°C, $\Delta G°$ para el proceso

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

es de 8.6 kJ/mol. Calcule la presión de vapor del agua a esa temperatura.

17.32 Calcule $\Delta G°$ para el proceso

$$C(\text{diamante}) \longrightarrow C(\text{grafito})$$

¿Está favorecida la formación de grafito a partir del diamante a 25°C? De ser así, ¿por qué los diamantes no se convierten en grafito con el tiempo?

Termodinámica en los sistemas vivos

Preguntas de repaso

17.33 ¿Qué es una reacción acoplada? ¿Cuál es su importancia en las reacciones biológicas?

17.34 ¿Cuál es la función del ATP en las reacciones biológicas?

Problemas

17.35 Respecto del proceso metabólico que involucra la glucosa, en la página 803, comenzando con la ruptura de una mol de glucosa, calcule el número máximo de moles de ATP que se pueden sintetizar a partir de ADP.

17.36 En el metabolismo de la glucosa, el primer paso consiste en la conversión de glucosa a glucosa 6-fosfato:

$$\text{glucosa} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{glucosa 6-fosfato} + H_2O \qquad \Delta G° = 13.4 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G°$ es positivo, no favorece la formación de productos. Muestre cómo procede esta reacción mediante el acoplamiento con la hidrólisis del ATP. Escriba una ecuación para la reacción acoplada y calcule la constante de equilibrio para el proceso acoplado.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Problemas adicionales

17.37 Explique la siguiente rima infantil en función de la segunda ley de la termodinámica.

Humpty Dumpty, sentado en un muro;
Humpty Dumpty de muy alto cayó.
Todos los caballos y los hombres del Rey
Nunca a Humpty pudieron subir otra vez.

17.38 Calcule ΔG para la reacción

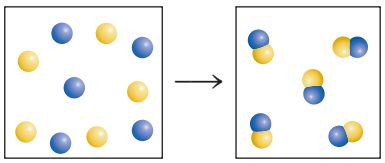
$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

a 25°C, en las siguientes condiciones:

a) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$
b) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}\ M$
c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12}\ M$, $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-8}\ M$
d) $[H^+] = 3.5\ M$, $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-4}\ M$

17.39 Calcule el ΔS°_{disol} para el siguiente proceso: *a*) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$ y *b*) $FeCl_3(s) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + 3Cl^-(ac)$. Dé una explicación cualitativa de los signos.

17.40 La siguiente reacción es espontánea a cierta temperatura *T*. Prediga el signo de ΔS_{alred}.



17.41 ¿Cuáles de las siguientes funciones termodinámicas están asociadas sólo a la primera ley de la termodinámica?: *S, U, G* y *H*.

17.42 Un estudiante colocó 1 g de cada uno de los compuestos A, B y C en un recipiente y encontró que no ocurrió cambio alguno después de una semana. Explique por qué no ocurrió alguna reacción. Suponga que A, B y C son líquidos totalmente miscibles.

17.43 Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio para la reacción $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + I^-(ac)$ a 25°C. Compare su resultado con el valor de K_{ps} de la tabla 16.2.

17.44 Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG para los sistemas en los que ocurren los siguientes procesos a 1 atm: *a*) fusión del amoniaco a −60°C, *b*) fusión del amoniaco a −77.7°C, *c*) fusión del amoniaco a −100°C. (El punto de fusión normal del amoniaco es de −77.7°C.)

17.45 Considere los siguientes hechos: el agua se congela espontáneamente a −5°C y 1 atm, y el hielo tiene una estructura más ordenada que el agua líquida. Explique cómo un proceso espontáneo puede llevar a una disminución de entropía.

17.46 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se disuelve en agua de manera espontánea y endotérmica. ¿Qué se deduce respecto del signo de ΔS para el proceso de disolución?

17.47 Calcule la presión, en el equilibrio, del CO_2 debida a la descomposición del carbonato de bario ($BaCO_3$) a 25°C.

17.48 *a*) La regla de Trouton establece que la proporción entre el calor molar de vaporización de un líquido (ΔH_{evap}) y su punto de ebullición en kelvins es aproximadamente de 90 J/K · mol. Utilice los siguientes datos para mostrar que en estos casos sí se cumple y explique por qué la regla de Trouton es verdadera:

	t_{pe}(°C)	ΔH_{vap}(kJ/mol)
Benceno	80.1	31.0
Hexano	68.7	30.8
Mercurio	357	59.0
Tolueno	110.6	35.2

b) Utilice los valores de la tabla 11.6 para calcular la misma relación para el etanol y el agua. Explique por qué la regla de Trouton no se aplica a estas dos sustancias tan bien como a otros líquidos.

17.49 En relación con el problema anterior, explique por qué la relación es mucho menor a 90 J/K · mol para el HF líquido.

17.50 El monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) son gases contaminantes que se encuentran en las emisiones de los automóviles. En condiciones idóneas, se puede hacer reaccionar estos gases para producir nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) que es menos dañino. *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) Identifique el agente oxidante y el reductor. *c*) Calcule la K_P para la reacción a 25°C. *d*) En condiciones atmosféricas normales, las presiones parciales son $P_{N_2} = 0.80$ atm, $P_{CO_2} = 3.0 \times 10^{-4}$ atm, $P_{CO} = 5.0 \times 10^{-5}$ atm y $P_{NO} = 5.0 \times 10^{-7}$ atm. Calcule Q_P y prediga la dirección hacia la cual procederá la reacción. *e*) ¿El aumento de la temperatura favorecerá la formación de N_2 y CO_2?

17.51 Para las reacciones que tienen lugar en condiciones de estado estándar, la ecuación (17.10) adquiere la forma $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. *a*) Suponga que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura y obtenga la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio a T_1 y T_2, respectivamente. *b*) Dado que a 25°C, K_c es 4.63×10^{-3} para la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \quad \Delta H^\circ = 58.0\ \text{kJ/mol}$$

calcule la constante de equilibrio a 65°C.

17.52 Use los datos termodinámicos del apéndice 3 para calcular la K_{ps} del AgCl.

17.53 Considere la reacción A⟶B + C a 298 K. Dado que la constante de rapidez hacia delante (k_f) es de 0.46 s^{-1} y la constante de rapidez en reversa (k_r) es de $1.5 \times 10^{-2}/M \cdot s$, calcule el ΔG° de la reacción.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

17.54 En la tabla 16.2 se muestra el K_{ps} del AgCl. ¿Cuál es su valor a 60°C? [*Sugerencia:* Necesita el resultado del problema 17.51*a*) y los datos del apéndice 3 para calcular $\Delta H°$.]

17.55 ¿En qué condiciones el valor de la entropía estándar de una sustancia es cero? ¿Es posible que alguna sustancia tenga un valor negativo de entropía estándar?

17.56 El gas de agua, que es una mezcla de H_2 y CO, es un combustible que se produce mediante la reacción de vapor de agua con coque calentado al rojo (el coque es un subproducto de la destilación del alquitrán):

$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice 3, calcule la temperatura a la cual la reacción comienza a favorecer la formación de productos.

17.57 Considere la siguiente reacción ácido-base de Brønsted a 25°C:

$$HF(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons HCl(ac) + F^-(ac)$$

a) Prediga si la K será mayor o menor que la unidad. *b*) ¿Cuál de los dos, $\Delta S°$ o $\Delta H°$, tendrá mayor contribución para el valor de $\Delta G°$? *c*) ¿Se espera que $\Delta H°$ sea positivo o negativo?

17.58 La cristalización del acetato de sodio, a partir de una disolución sobresaturada, ocurre de manera espontánea (vea la página 519). ¿Qué puede deducir respecto de los signos de ΔS y ΔH?

17.59 Considere la descomposición térmica del $CaCO_3$:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Las presiones de vapor del CO_2 en el equilibrio son de 22.6 mmHg a 700°C y 1 829 mmHg a 950°C. Calcule la entalpía estándar de la reacción [*Sugerencia:* Consulte el problema 17.51*a*).]

17.60 Cierta reacción es espontánea a 72°C. Si el cambio de entalpía para la reacción es de 19 kJ/mol, ¿cuál es el *mínimo* valor de ΔS (en J/K · mol) para la reacción?

17.61 Prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones:

a) $Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$

b) $O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$

c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$

d) $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

17.62 La reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ ocurre espontáneamente a 25°C, aunque hay una disminución en el desorden del sistema (los gases se convierten en un sólido). Explique.

17.63 Utilice los siguientes datos para determinar el punto de ebullición normal del mercurio, en kelvins. ¿Qué suposiciones debe hacer para realizar el cálculo?

Hg(l): $\Delta H_f° = 0$ (por definición), $S° = 77.4$ J/K · mol

Hg(g): $\Delta H_f° = 60.78$ kJ/mol, $S° = 174.7$ J/K · mol

17.64 El calor molar de vaporización del etanol es de 39.3 kJ/mol y su punto de ebullición es de 78.3°C. Calcule ΔS para la evaporación de 0.50 moles de etanol.

17.65 Se sabe que cierta reacción tiene un valor de $\Delta G°$ de -122 kJ/mol. ¿Esta reacción ocurrirá sólo con mezclar los reactivos?

17.66 En el proceso Mond para la purificación del níquel, el monóxido de carbono reacciona con níquel caliente para producir $Ni(CO)_4$, que es un gas y, por lo tanto, puede separarse de las impurezas sólidas:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Las energías libres estándar de formación de CO(g) y $Ni(CO)_4(g)$ son -137.3 kJ/mol y -587.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C. Suponga que $\Delta G_f°$ es independiente de la temperatura.

17.67 Calcule $\Delta G°$ y K_P para los siguientes procesos a 25°C:

a) $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

b) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightleftharpoons HBr(g)$

Analice las diferencias de los valores de $\Delta G°$ y K_P que se obtienen en *a*) y *b*).

17.68 Calcule la presión de O_2 (en atm) sobre una muestra de NiO a 25°C considerando $\Delta G° = 212$ kJ/mol para la reacción

$$NiO(s) \rightleftharpoons Ni(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

17.69 Comente la frase: "Con sólo hablar de la entropía, aumenta su valor en el universo".

17.70 ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es falsa para una reacción con un valor negativo de $\Delta G°$? *a*) La constante de equilibrio K es mayor que uno, *b*) la reacción es espontánea cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar y *c*) la reacción siempre es exotérmica.

17.71 Considere la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Si el valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25°C es de 173.4 kJ/mol, *a*) calcule la energía libre estándar de formación del NO, y *b*) calcule K_P para la reacción. *c*) Una de las sustancias iniciales para la formación del esmog es el NO. Suponga que la temperatura en el motor de un automóvil en marcha es de 1 100°C, calcule K_P para la reacción anterior. *d*) Es bien sabido por los agricultores que los relámpagos ayudan a la producción de mejores cosechas. ¿Por qué?

17.72 El calentamiento del óxido de cobre(II) a 400°C no produce una cantidad apreciable de Cu:

$$CuO(s) \rightleftharpoons Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta G° = 127.2\ \text{kJ/mol}$$

Sin embargo, si esta reacción se acopla con la conversión de grafito en monóxido de carbono, se vuelve espontánea. Escriba una ecuación para el proceso acoplado y calcule la constante de equilibrio para la reacción acoplada.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

17.73 El motor de un automóvil que pesa 1 200 kg se diseñó para funcionar con octano (C_8H_{18}), cuya entalpía de combustión es de 5 510 kJ/mol. Si el automóvil sube por una pendiente, calcule la altura máxima (en metros) a la cual puede llegar el automóvil con 1.0 galón del combustible. Suponga que la temperatura de los cilindros del motor es de 2 200°C y la temperatura de salida es de 760°C e ignore cualquier forma de fricción. La masa de 1 galón de combustible es de 3.1 kg. [*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 790. El trabajo realizado por un automóvil en marcha sobre una distancia vertical es mgh, donde m es la masa del automóvil en kg, g es la aceleración debida a la gravedad (9.81 m/s^2) y h es la altura, en metros.]

17.74 Considere la descomposición del carbonato de magnesio:

$$MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la temperatura a la cual la descomposición comienza a favorecer los productos. Suponga que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

17.75 *a*) A lo largo de los años ha habido numerosas declaraciones respecto de "máquinas de movimiento perpetuo", máquinas que producen trabajo útil sin insumo alguno de energía. Explique por qué la primera ley de la termodinámica no permite la posibilidad de que existan dichas máquinas. *b*) Otra clase de máquina, denominada algunas veces de "movimiento perpetuo de segunda clase", opera como sigue. Suponga que un trasatlántico navega tomando agua del océano y de la que obtiene calor, que convierte en energía eléctrica con la cual se mueve el barco y regresa el agua al océano. Este proceso no viola la primera ley de la termodinámica, ya que no se crea energía, pues la energía del océano simplemente se convierte en energía eléctrica. Muestre mediante la segunda ley de la termodinámica que no es posible la construcción de dicha máquina.

17.76 La serie de actividades en la sección 4.4 muestra que la reacción *a*) es espontánea, en tanto que la reacción *b*) es no espontánea a 25°C:

a) $Fe(s) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$

b) $Cu(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$

Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio de estas reacciones y confirme que la serie de actividad es correcta.

17.77 La constante de rapidez para la reacción elemental

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es de $7.1 \times 10^9/M^2 \cdot s$ a 25°C. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción inversa a la misma temperatura?

17.78 Se ha descrito la siguiente reacción como la causante de los depósitos de azufre que se forman en las zonas volcánicas (vea la página 911):

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

También se puede utilizar para eliminar el SO_2 de los gases de salida de las plantas generadoras de energía. *a*) Identifique a qué tipo de reacción redox representa. *b*) Calcule la constante de equilibrio (K_P) a 25°C y comente si realmente se puede utilizar este método para eliminar el SO_2. *c*) ¿Este procedimiento sería más o menos efectivo a una temperatura mayor?

17.79 Describa dos formas para medir $\Delta G°$ de una reacción.

17.80 La siguiente reacción representa la remoción del ozono en la estratosfera:

$$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción. En vista de la magnitud de la constante de equilibrio, explique por qué esta reacción no se considera como la mayor causa de la disminución del ozono, en ausencia de contaminantes generados por el hombre, como los óxidos de nitrógeno y los CFC. Suponga que la temperatura de la estratosfera es de −30°C y ΔG_f° es independiente de la temperatura.

17.81 Un cubo de hielo de 74.6 g flota en el océano Ártico. La temperatura y la presión del sistema y los alrededores son de 1 atm y 0°C. Calcule ΔS_{sist}, ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la fusión del cubo de hielo. A partir de ΔS_{univ}, ¿qué concluye respecto de la naturaleza del proceso? (El calor molar de fusión del agua es de 6.01 kJ/mol.)

17.82 Comente sobre la posibilidad de extraer cobre por el calentamiento del mineral calcocita (Cu_2S):

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2Cu(s) + S(s)$$

Calcule $\Delta G°$ para la reacción total si el proceso anterior se acopla con la conversión de azufre a dióxido de azufre. Se sabe que $\Delta G_f^\circ(Cu_2S) = -86.1$ kJ/mol.

17.83 El transporte activo es un proceso mediante el cual se transfiere una sustancia desde una región de menor concentración hacia una de mayor concentración. Éste es un proceso no espontáneo y se debe acoplar con un proceso espontáneo, como la hidrólisis del ATP. Las concentraciones de los iones K^+ en el plasma sanguíneo y en las células nerviosas son de 15 mM y 400 mM, respectivamente (1 mM = 1×10^{-3} M). Utilice la ecuación (17.13) para calcular ΔG para el proceso a la temperatura fisiológica de 37°C:

$$K^+(15\ mM) \longrightarrow K^+(400\ mM)$$

En este cálculo, el término $\Delta G°$ se puede igualar a cero. ¿Cómo se justifica esto?

17.84 Se necesitan grandes cantidades de hidrógeno para la síntesis de amoniaco. En un método para obtener hidrógeno se incluye la reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua a 300°C en presencia de un catalizador de cobre-zinc:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción y la temperatura a la cual se favorece la formación de CO y H_2O. ¿Se obtendrá una K_P mayor, a la misma temperatura, si se utiliza un catalizador más eficiente?

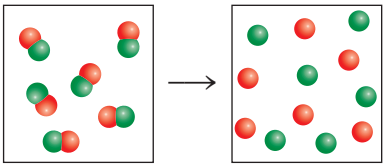
Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

17.85 Aquí se muestran los datos termodinámicos para el etanol:

	ΔH_f°(kJ/mol)	S°(J/K · mol)
líquido	−276.98	161.0
vapor	−235.1	282.7

Calcule la presión de vapor del etanol a 25°C. Suponga que los valores termodinámicos son independientes de la temperatura.

17.86 La reacción que aquí se muestra es espontánea a cierta temperatura T. ¿Cuál el signo de ΔS_{alred}?



17.87 Considere dos ácidos carboxílicos (ácidos que contienen el grupo —COOH): CH_3COOH (ácido acético, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) y $CH_2ClCOOH$ (ácido cloroacético, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$). *a*) Calcule ΔG° para la ionización de estos ácidos a 25°C. *b*) A partir de la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, observamos que el término entalpía (ΔH°) y el término de la temperatura que multiplica la entropía ($T\Delta S^\circ$) contribuyen al valor del término ΔG°. A continuación se muestran estas contribuciones para los dos ácidos:

	ΔH°(kJ/mol)	$T\Delta S^\circ$(kJ/mol)
CH_3COOH	−0.57	−27.6
$CH_2ClCOOH$	−4.7	−21.1

¿Cuál es el término dominante en la determinación del valor de ΔG° (y, por lo tanto, de la K_a del ácido)? *c*) ¿Qué procesos contribuyen al valor de ΔH°? (Considere la ionización de los ácidos como una reacción ácido-base de Brønsted.) *d*) Explique por qué el término $T\Delta S^\circ$ es más negativo para CH_3COOH.

17.88 Muchos hidrocarburos existen como isómeros estructurales, que son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Por ejemplo, tanto el butano como el isobutano tienen como fórmula molecular C_4H_{10} (vea el problema 11.19). Calcule el porcentaje molar de estas moléculas en una mezcla en equilibrio a 25°C, a partir de que la energía libre estándar de formación del butano es de −15.9 kJ/mol y la del isobutano es de −18.0 kJ/mol. ¿El resultado está de acuerdo con el hecho de que los hidrocarburos de cadena lineal (es decir, hidrocarburos en los que los átomos de C están unidos en línea) son menos estables que los hidrocarburos con cadenas ramificadas?

17.89 Use los datos termodinámicos del apéndice 3 para determinar el punto de ebullición normal del bromo líquido. Suponga que los valores son independientes de la temperatura.

17.90 En cada una de las siguientes reacciones, hay una especie para la cual no se lista el valor de la entropía estándar en el apéndice 3. Determine la S° para esa especie. *a*) El ΔS°_{reac} para la reacción $Na(s) \longrightarrow Na(l)$ es 48.64 J/K · mol. *b*) El ΔS°_{reac} para la reacción 2S (monoclínico) + $Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(g)$ es 43.4 J/K · mol. *c*) El ΔS°_{reac} para la reacción $FeCl_2(g) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$ es −118.3 J/K · mol.

17.91 Una liga o banda de hule se estira de manera vertical gracias al peso de un objeto sujeto en un extremo mientras se le sostiene con la mano por el otro extremo. Al calentar la banda de hule con un secador para cabello se observa que disminuye ligeramente su longitud. Haga un análisis termodinámico sobre este comportamiento. (*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 801.)

17.92 Una de las etapas en la extracción del hierro a partir del mineral (FeO) es la reducción del óxido de hierro(II) mediante el monóxido de carbono a 900°C:

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

Si se hace reaccionar CO con un exceso de FeO, calcule las fracciones molares de CO y CO_2 en el equilibrio. Haga cualquier suposición.

17.93 Derive la siguiente ecuación

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

donde Q es el cociente de reacción, y describa cómo se puede utilizar para predecir la espontaneidad de una reacción.

17.94 La sublimación del dióxido de carbono a −78°C es

$$CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_{sub} = 62.4 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔS_{sub} cuando 84.8 g de CO_2 se subliman a esta temperatura.

17.95 Se ha descrito la entropía como "flecha del tiempo" debido a que es la propiedad que determina la dirección hacia adelante del tiempo. Explique.

17.96 Respecto de la figura 17.1, vemos que la probabilidad de encontrar las 100 moléculas en el mismo contenedor es de 8×10^{-31}. Suponga que la edad del universo es de 13 mil millones de años; calcule el tiempo en segundos durante el cual se puede observar este evento.

17.97 Un estudiante buscó los valores ΔG_f°, ΔH_f° y S° para el CO_2 en el apéndice 3. Al sustituir esos valores en la ecuación (17.10) encontró que $\Delta G_f^\circ \neq \Delta H_f^\circ - TS^\circ$ a 298 K. ¿Qué es lo erróneo en este método?

17.98 Considere la siguiente reacción a 298 K:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571.6 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔS_{sist}, ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la reacción.

17.99 Como una aproximación, podemos suponer que las proteínas existen tanto en estado nativo (funcionalmente fisiológicas) como en estado desnaturalizado

$$\text{nativo} \rightleftharpoons \text{desnaturalizado}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

La entalpía y la entropía molares estándar de la desnaturalización de cierta proteína son 512 kJ/mol y 1.60 kJ/K · mol, respectivamente. Comente acerca de los signos y magnitudes de estas cantidades y calcule la temperatura a la cual el proceso favorece el estado desnaturalizado.

17.100 ¿Cuáles de las siguientes no son funciones de estado: S, H, q, w, T?

17.101 ¿Cuáles de los siguientes casos no están acompañados por un incremento en la entropía del sistema? *a*) mezcla de dos gases a la misma presión y temperatura, *b*) mezcla de etanol y agua, *c*) descarga de una batería y *d*) expansión de un gas seguida por la compresión a su temperatura, presión y volumen originales.

17.102 Las reacciones de hidrogenación (por ejemplo, el proceso de convertir enlaces C═C a enlaces C—C en la industria alimentaria) se facilitan por el uso de un metal de transición catalizador, como Ni o Pt. La etapa inicial es la adsorción, o enlazamiento, del gas hidrógeno sobre la superficie metálica. Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG cuando el gas hidrógeno se adsorbe en la superficie del Ni metálico.

17.103 Dé un ejemplo detallado de cada uno de los siguientes incisos con una explicación: *a*) un proceso termodinámicamente espontáneo; *b*) un proceso que violaría la primera ley de la termodinámica; *c*) un proceso que violaría la segunda ley de la termodinámica; *d*) un proceso irreversible, y *e*) un proceso en el equilibrio.

17.104 A 0 K, la entropía del monóxido de carbono cristalino no es cero sino que tiene un valor de 4.2 J/K · mol, denominado entropía residual. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, esto significa que el cristal no tiene una distribución perfecta de moléculas de CO. *a*) ¿Cuál sería la entropía residual si la distribución fuera totalmente aleatoria? *b*) Comente acerca de la diferencia entre el resultado en *a*) y 4.2 J/K · mol. [*Sugerencia:* Suponga que cada molécula de CO tiene dos alternativas de orientación y utilice la ecuación (17.1) para calcular la entropía residual.]

17.105 Comente acerca de la exactitud de la analogía utilizada algunas veces para relacionar un cuarto desarreglado de un estudiante con un incremento en la entropía.

17.106 La entalpía estándar de formación y la entropía estándar del benceno gaseoso son 82.93 kJ/mol y 269.2 J/K · mol, respectivamente. Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para el proceso a 25°C.

$$C_6H_6(l) \longrightarrow C_6H_6(g)$$

Comente sus respuestas.

17.107 En química, el estado estándar de una disolución es de 1 M (vea la tabla 17.2). Y significa que cada concentración de soluto expresada en molaridad se divide en 1 M. No obstante, en los sistemas biológicos se define el estado estándar para los iones H^+ como 1×10^{-7} M debido a que el pH fisiológico es de aproximadamente 7. En consecuencia, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs de acuerdo con estas dos convenciones será diferente cuando implique la liberación o consumo de iones H^+, dependiendo de qué convención se utilice. Por lo tanto, se reemplazará $\Delta G°$ con $\Delta G°'$, donde la prima denota que se trata de un cambio de energía libre estándar de Gibbs para un proceso biológico. *a*) Considere la reacción

$$A + B \longrightarrow C + xH^+$$

donde x es un coeficiente estequiométrico. Utilice la ecuación (17.13) para derivar una relación entre $\Delta G°$ y $\Delta G°'$, teniendo en cuenta que el valor de ΔG es el mismo para un proceso, sin importar qué convención se utilice. Repita la derivación para el proceso inverso:

$$C + xH^+ \longrightarrow A + B$$

b) NAD^+ y NADH son las formas oxidadas y reducidas del dinucleótido de adenina y nicotinamida, dos componentes clave en las rutas metabólicas. Para la oxidación de NADH

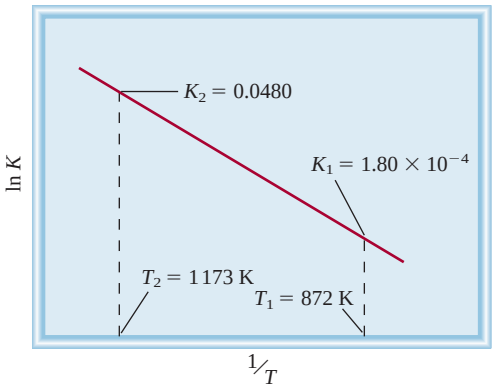
$$NADH + H^+ \longrightarrow NAD^+ + H_2$$

$\Delta G°$ es −21.8 kJ/mol a 298 K. Calcule $\Delta G°'$. También calcule ΔG utilizando las convenciones químicas y biológicas cuando [NADH] = 1.5×10^{-2} M, $[H^+] = 3.0 \times 10^{-5}$ M, [NAD] = 4.6×10^{-3} M y $P_{H_2} = 0.010$ atm.

17.108 El siguiente diagrama muestra la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Calcule $\Delta G°$, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 872 K. (*Sugerencia:* Vea el problema 17.51.)



17.109 Considere la reacción de fase gaseosa entre A_2 (verde) y B_2 (rojo) para formar AB a 298 K:

$$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \quad \Delta G° = -3.4 \text{ kJ/mol}$$

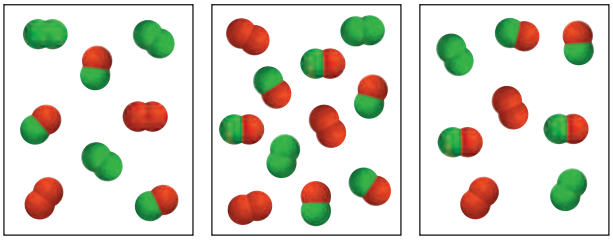
1) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción está en equilibrio?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

2) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción tiene un valor ΔG negativo?

3) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción tiene un valor ΔG positivo?

Las presiones parciales de los gases en cada modelo son iguales al número de moléculas de A_2, B_2 y AB multiplicado por 0.10 atm. Redondee sus respuestas a dos cifras significativas.



a) *b*) *c*)

17.110 La K_p para la reacción

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

es 2.4×10^{-3} a 720°C. ¿Cuál es la presión parcial mínima de N_2 que se necesita para que la reacción sea espontánea hacia adelante si las presiones parciales del H_2 y del NH_3 son 1.52 atm y 2.1×10^{-2} atm, respectivamente?

17.111 La siguiente tabla muestra la constante de producto iónico (K_w) del agua a varias temperaturas. Determine gráficamente el $\Delta H°$ para la ionización del agua.

K_w	0.113×10^{-14}	0.292×10^{-14}	1.008×10^{-14}	2.917×10^{-14}	5.474×10^{-14}
t(°C)	0	10	25	40	50

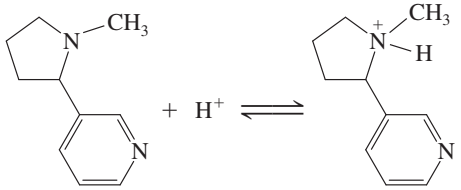
(*Sugerencia:* Vea el problema 14.118.)

Interpretación, modelación y estimación

17.112 La reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ es espontánea a temperatura interior ambiente (vea la figura 5.20). Estime la temperatura a la que la reacción ya no es espontánea bajo condiciones estándar.

17.113 El punto de ebullición del éter dietílico es de 34.6°C. Estime *a*) su calor molar de vaporización y *b*) su presión de vapor a 20°C. (*Sugerencia:* Vea los problemas 17.48 y 17.51.)

17.114 La nicotina es el compuesto presente en el tabaco que es el causante de la adicción a fumar. Aunque la mayor parte de la nicotina del tabaco existe en forma neutra, aproximadamente 90% de la nicotina en el torrente sanguíneo es protonada, como se representa en la siguiente ecuación química. Estime el $\Delta G°$ de la reacción.



17.115 Estime ΔS para el proceso descrito en la figura 17.1*a*) si el aparato contuviera 20 moléculas en el frasco de la izquierda en la distribución inicial y cada frasco contuviera 10 moléculas en la distribución final. *Información útil*: El número de modos de distribuir n objetos entre dos contenedores tales que haya r partículas en un contenedor se llama número de combinaciones (C) y está dado por la ecuación

$$C(n, r) = \frac{n!}{r!(n - r)!}$$

donde $n!$ ("n factorial") $= 1 \times 2 \times 3 \times \cdots \times n$, y 0! se define como igual a 1.

17.116 ¿En qué punto de la serie H—O_n—H(g) (n = 1, 2, 3, . . .) se vuelve no espontánea la formación del compuesto de los elementos $H_2(g)$ y $O_2(g)$?

Respuestas a los ejercicios de práctica

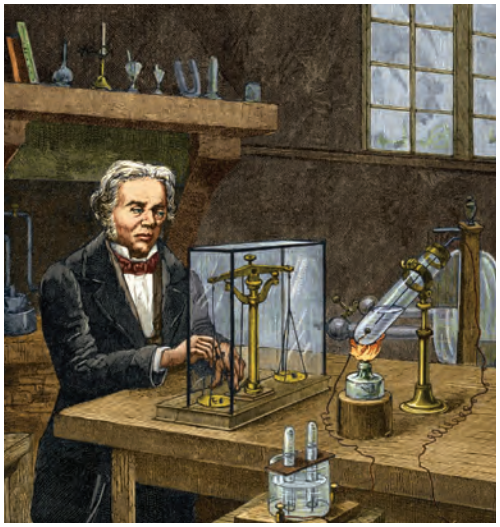
17.1 *a*) La entropía disminuye, *b*) la entropía disminuye, *c*) la entropía aumenta, *d*) la entropía aumenta. **17.2** *a*) −173.6 J/K · mol, *b*) −139.8 J/K · mol. **17.3** *a*) $\Delta S > 0$, *b*) $\Delta S < 0$, *c*) $\Delta S \approx 0$. **17.4** *a*) −106.4 kJ/mol, *b*) −2 935.0 kJ/mol. **17.5** ΔS_{fus} = 16 J/K · mol; ΔS_{evap} = 72 J/K · mol. **17.6** 2×10^{57}. **17.7** 33 kJ/mol. **17.8** $\Delta G = -1.0$ kJ/mol; la dirección es de izquierda a derecha.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

CAPÍTULO

18

Electroquímica



Michael Faraday trabaja en su laboratorio. Faraday es considerado como el más grande científico experimental del siglo XIX.

SUMARIO

18.1 Reacciones redox
18.2 Celdas galvánicas
18.3 Potenciales estándar de reducción
18.4 Termodinámica de las reacciones redox
18.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda
18.6 Baterías
18.7 Corrosión
18.8 Electrólisis

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Iniciaremos con una revisión de las reacciones redox y con el estudio de los métodos de balanceo de ecuaciones que describen estos procesos. (18.1)
- Después, examinaremos los puntos básicos de las celdas galvánicas. (18.2)
- Aprenderemos a determinar los potenciales estándar de reducción con base en el electrodo estándar de hidrógeno y a utilizarlos para calcular la fem de una celda y, en consecuencia, la espontaneidad de una reacción de la celda. Existe una relación entre la fem de una celda, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs y la constante de equilibrio para la reacción de la celda. (18.3 y 18.4)
- Veremos que la fem de una celda en condiciones de estado no estándar se puede calcular mediante la ecuación de Nernst. (18.5)
- Examinaremos varias clases comunes de baterías y la operación de las celdas de combustible. (18.6)
- Después estudiaremos un proceso electroquímico espontáneo, la corrosión, y aprenderemos las formas de evitarlo. (18.7)
- Por último, exploraremos las reacciones electroquímicas no espontáneas, la electrólisis, y analizaremos los aspectos cuantitativos de los procesos electrolíticos. (18.8)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica, ya sea por fallas de la compañía que suministra la luz o por falta de baterías, es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox, donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. A este último proceso se le conoce como electrólisis.

En este capítulo se explican los fundamentos y las aplicaciones de las celdas galvánicas, la termodinámica de las reacciones electroquímicas, y las causas y la prevención de la corrosión por medios electroquímicos. También se analizan algunos procesos electrolíticos simples y los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

18.1 Reacciones redox

La ***electroquímica*** *es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química*. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad, o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4, es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en este capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:

$$\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s) + 2\mathrm{H}\overset{+1}{\mathrm{Cl}}(ac) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Mg}}\mathrm{Cl}_2(ac) + \overset{0}{\mathrm{H}}_2(g)$$

En la sección 4.4 se presentan las reglas para la asignación de los números de oxidación.

Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H^+ se reducen; los iones Cl^- son espectadores.

Balanceo de las ecuaciones redox

Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En principio, podemos balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección analizaremos uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón*. En este método la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.

Supongamos que se nos pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} por iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en medio ácido. Como resultado, los iones $Cr_2O_7^{2-}$ se reducen a iones Cr^{3+}. Para balancear la ecuación seguimos estos pasos:

Paso 1: Escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Paso 2: La ecuación se divide en dos semirreacciones.

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{+2}{Fe}{}^{2+} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}{}^{3+}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}{}^{3+}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Paso 3: Cada semirreacción se balancea de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Para las reacciones que se llevan a cabo en un medio ácido, se agrega H_2O para balancear los átomos de O, y H^+ para balancear los átomos de H.

En una semirreacción de oxidación, los electrones aparecen como un producto; en una semirreacción de reducción, los electrones aparecen como un reactivo.

La semirreacción de oxidación: los átomos ya están balanceados. Para balancear la carga se agrega un electrón al lado derecho de la flecha.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Semirreacción de reducción: como la reacción tiene lugar en un medio ácido, para balancear los átomos de O se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la flecha:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Para balancear los átomos de H, agregamos 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ahora hay 12 cargas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por ende, agregamos seis electrones del lado izquierdo de la ecuación.

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 4: Se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones en ambos lados de la ecuación se deben cancelar. Si las semirreacciones de oxidación y reducción contienen diferentes números de electrones, tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones para igualar el número de electrones.

Aquí tenemos un electrón para la semirreacción de oxidación y seis electrones para la semirreacción de reducción, así que necesitamos multiplicar la semirreacción de oxidación por seis y escribir

$$\begin{aligned} 6(Fe^{2+} &\longrightarrow Fe^{3+} + e^-) \\ 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- &\longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ \hline 6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} &\longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + \cancel{6e^-} \end{aligned}$$

Los electrones se cancelan en ambos lados, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 5: Se verifica que la ecuación contenga el mismo tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está "atómica" y "eléctricamente" balanceada.

En las reacciones en medio básico los átomos se balancean, como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H^+ debemos agregar un número igual de iones OH^- en *ambos* lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H^+ y OH^-, éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo 18.1 muestra el uso de este procedimiento.

Ejemplo 18.1

Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Estrategia Siga el procedimiento anterior para el balanceo de las ecuaciones redox. Observe que la reacción tiene lugar en un medio básico.

Solución *Paso 1:* La ecuación sin balancear es

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

Paso 2: Las dos semirreacciones son

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$$

Paso 3: Se balancea cada semirreacción de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Se balancean primero los átomos de I en la semirreacción de oxidación:

$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Para balancear las cargas, agregamos dos electrones al lado derecho de la ecuación:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

En la semirreacción de reducción, añadimos dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Para balancear los átomos de H, añadimos cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:

$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Hay tres cargas netas positivas a la izquierda, así que agregamos tres electrones al mismo lado para balancearlas:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Paso 4: Después se suman las semirreacciones de reducción y oxidación para llegar a la reacción global. Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por 3 y la semirreacción de reducción se multiplica por 2:

$$\begin{array}{r} 3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-) \\ 2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \\ \hline 6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + \cancel{6e^-} \end{array}$$

Los electrones en ambos lados se cancelan y sólo queda la ecuación iónica neta:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Ésta es la ecuación balanceada en un medio ácido. Sin embargo, como la reacción se lleva a cabo en un medio básico, por cada ion H^+ necesitamos agregar una cantidad de iones OH^- igual en ambos lados de la ecuación:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

Por último, al combinar los iones H^+ y OH^- para formar agua, obtenemos

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

(*continúa*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Problemas similares: 18.1, 18.2.

(*continuación*)

Paso 5: Una comprobación final demuestra que la ecuación está balanceada en cuanto a los átomos y las cargas.

Ejercicio de práctica Balancee por el método de ion-electrón la siguiente ecuación para la reacción en medio ácido:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

Revisión de conceptos

Para la siguiente reacción en disolución ácida, ¿cuál es el coeficiente del NO_2 cuando la ecuación esta balanceada?

$$Sn + NO_3^- \rightarrow SnO_2 + NO_2$$

18.2 Celdas galvánicas

En la sección 4.4 vimos que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de $CuSO_4$, el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (vea la figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción, se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor eléctrico).

Animación
Celdas galvánicas

Animación
Generación de corriente desde una celda voltaica

Animación
La celda voltaica Cu/Zn

Una ***celda galvánica*** o ***voltaica*** es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. (Se le llama así en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas galvánicas se ilustran en la figura 18.1. Una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de $CuSO_4$. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo. Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones ($ZnSO_4$ y $CuSO_4$) se conoce como "celda de Daniell". En una celda galvánica, el ***ánodo*** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación*, y el ***cátodo*** *es el electrodo donde se efectúa la reducción*.

Alfabéticamente un ánodo precede al cátodo y la oxidación a la reducción. Por lo tanto, el ánodo es donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde tiene lugar la reducción.

En la celda de Daniel, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos*, es decir, las ***reacciones de semicelda***, son:

Las reacciones de semicelda son similares a las semirreacciones que se analizaron con anterioridad.

$$\text{Electrodo de Zn (ánodo):} \quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Electrodo de Cu (cátodo):} \quad Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Observe que los iones Cu^{2+} reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:

$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

Animación
Operación de celda voltaica

Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y los aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *puente salino*, que en su forma más simple se trata de un tubo, en forma de U invertida, lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

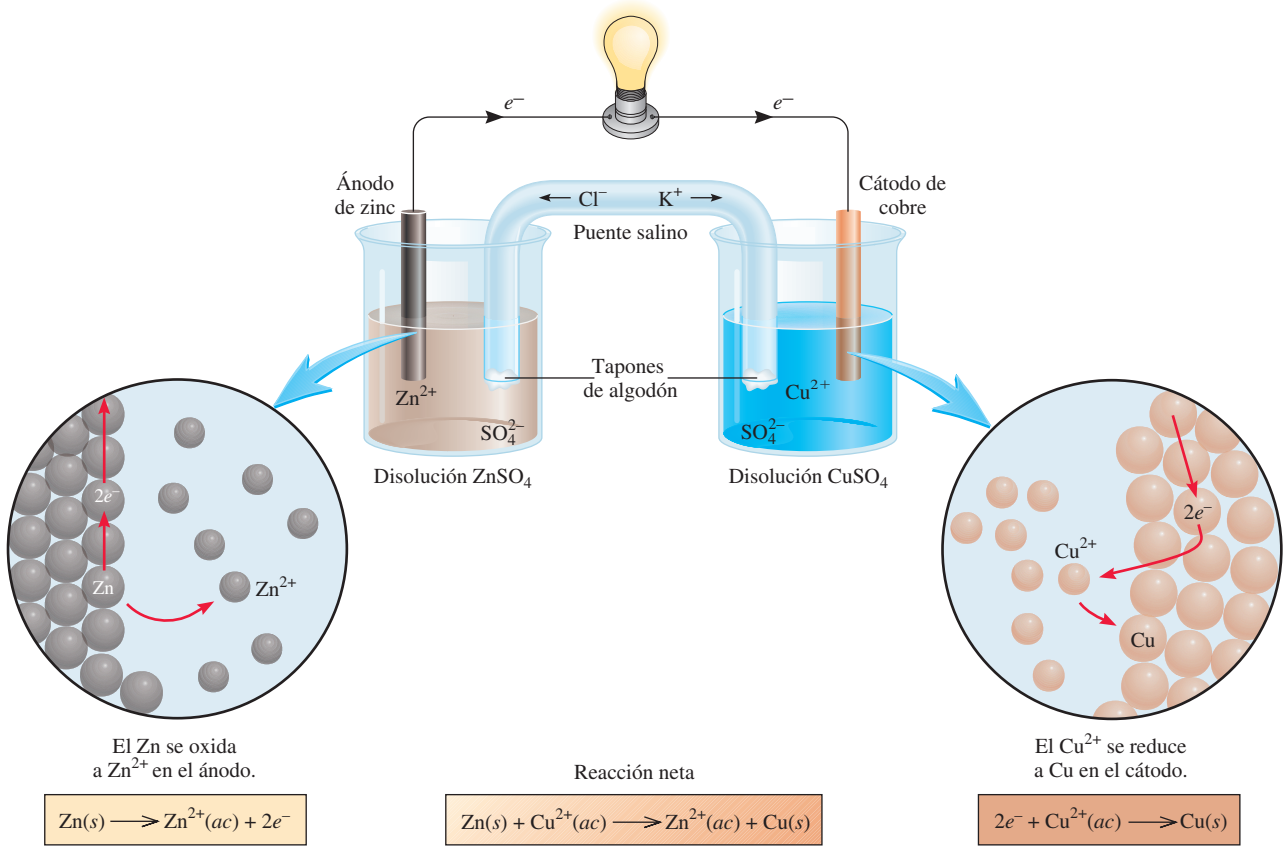


Figura 18.1 *Una celda galvánica. El puente salino (un tubo en forma de U invertida), que contiene una disolución de KCl, proporciona un medio eléctricamente conductor entre ambas disoluciones. Las aperturas del tubo en forma de U están tapadas con pedazos de algodón para impedir que la disolución de KCl fluya hacia los contenedores mientras permiten que pasen los aniones y los cationes. La bombilla se enciende cuando los electrones fluyen externamente del electrodo de Zn (ánodo) al electrodo de Cu (cátodo).*

o NH_4NO_3, cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (vea la figura 18.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de Cu). En la disolución, los cationes (Zn^{2+}, Cu^{2+} y K^+) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO_4^{2-} y Cl^-) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn^{2+}) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu^{2+} se reduzcan a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. Experimentalmente *la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 18.2). El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama ***voltaje de la celda*** o *potencial de la celda*. Otro término común para el voltaje de la celda es ***fuerza electromotriz*** *o* ***fem*** (***E***), que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza. Veremos a continuación que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y los iones, sino también de las concentraciones iónicas y la temperatura a la que opera la celda.

La notación convencional para representar las celdas galvánicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell, que se ilustra en la figura 18.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son de 1 *M*, el diagrama de la celda es:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\ M)\,\|\,Cu^{2+}(1\ M)\,|\,Cu(s)$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

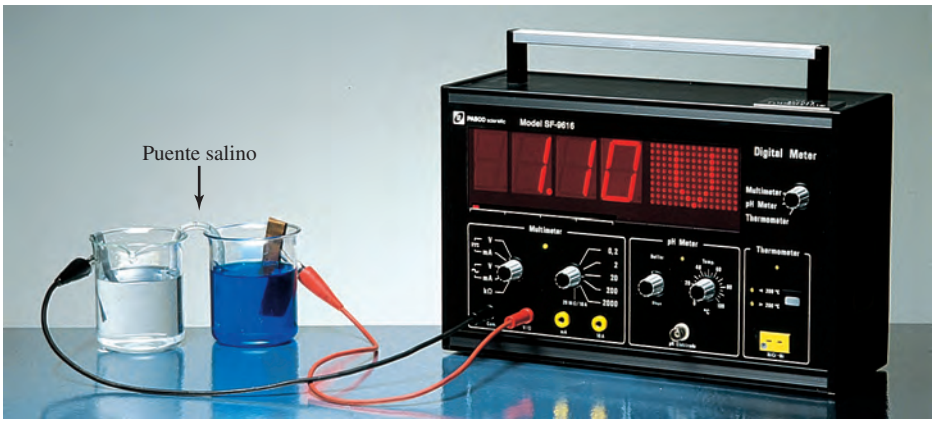


Figura 18.2 *Disposición práctica de la celda galvánica descrita en la figura 18.1. Observe que el tubo en forma de U (puente salino) conecta los dos vasos de precipitados. Cuando las concentraciones de $ZnSO_4$ y $CuSO_4$ son 1 molar (1 M) a 25°C, el voltaje de la celda es de 1.10 V. Ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.*

La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del $ZnSO_4$) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+}. La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

Revisión de conceptos

Escriba el diagrama de celda para la siguiente reacción redox, donde las concentraciones de los iones Fe^{2+} y Al^{3+} están ambos en 1.0 *M*.

$$3Fe^{2+}(ac) + 2Al(s) \longrightarrow 3Fe(s) + 2Al^{3+}(ac)$$

18.3 Potenciales estándar de reducción

La elección de una referencia arbitraria para medir el potencial del electrodo es análoga a elegir la superficie del océano como punto de referencia para determinar la altitud, que es de 0 m, y después referirse a cualquier altitud terrestre como de cierto número de metros por encima, o por debajo del nivel del mar.

Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son de 1.0 *M*, encontramos que el voltaje o fem de la celda de Daniell es de 1.10 V a 25°C (vea la figura 18.2). Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox, pero ¿cómo? Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem medida en la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. Conociendo uno de ellos, el otro se obtiene por sustracción (de 1.10 V). Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente asignamos el valor de cero a un electrodo particular, éste se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo de hidrógeno que se muestra en la figura 18.3 sirve de referencia para este fin. En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea gas hidrógeno a 25°C. El electrodo de platino tiene dos funciones: primero, proporciona la superficie en que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es de 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es de 1 *M*; vea la tabla 17.2), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define *exactamente* como cero:

$$2H^+(1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\ \text{atm}) \qquad E° = 0\ \text{V}$$

El exponente "°" denota condiciones de estado estándar, y $E°$ es el ***potencial estándar de reducción***, o *el voltaje en un electrodo asociado con una semirreacción de reducción cuando todos los solutos son de 1 M y todos los gases están a 1 atm*. Así, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero. El electrodo de hidrógeno se conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.

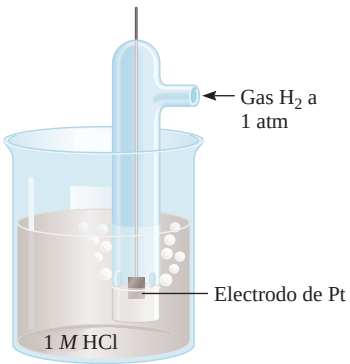


Figura 18.3 *Electrodo de hidrógeno que opera en condiciones de estado estándar. El gas hidrógeno a 1 atm se burbujea a través de una disolución de HCl 1 M. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

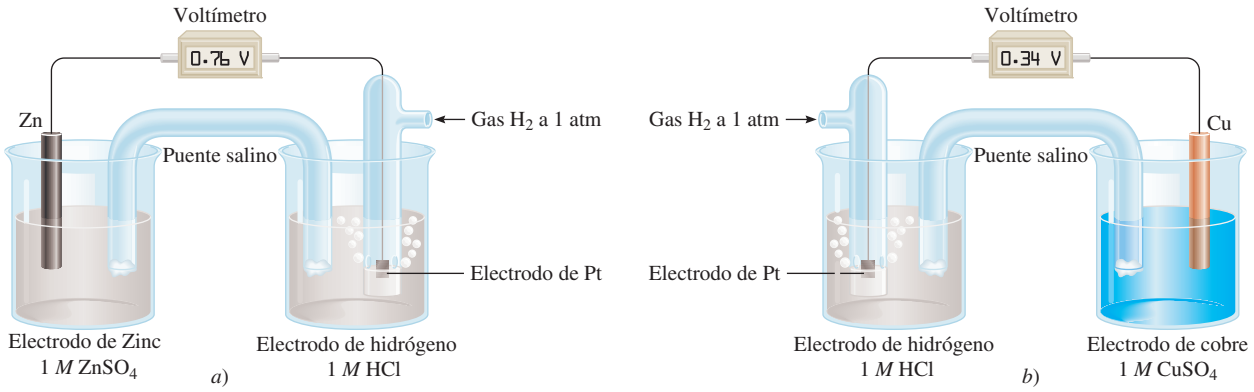


Figura 18.4 *a) Una celda compuesta por un electrodo de zinc y un electrodo de hidrógeno. b) Una celda compuesta por un electrodo de cobre y un electrodo de hidrógeno. Ambas celdas operan en condiciones de estado estándar. Observe que en a) el EEH actúa como el cátodo, pero en b) es el ánodo. Como se mencionó en la figura 18.2, ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.*

El EEH sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo, la celda galvánica de la figura 18.4*a*) tiene un electrodo de zinc y un EEH. Aquí, el electrodo de zinc es el ánodo y el EEH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de zinc disminuye durante la operación de la celda, que es congruente con la pérdida de zinc hacia la disolución debida a la reacción de oxidación:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$

El diagrama de la celda es:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\ M)\,\|\,H^+(1\ M)\,|\,H_2(1\ atm)\,|\,Pt(s)$$

Como ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H_2 está a 1 atm y los iones H^+ y Zn^{2+} a 1 *M*), la fem de la celda es de 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:

$$\begin{array}{rr} \text{Ánodo (oxidación):} & Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 2H^+(1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1\ atm) \\ \hline \text{Reacción global:} & Zn(s) + 2H^+(1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + H_2(1\ atm) \end{array}$$

Por convención, la ***fem estándar*** de la celda, $\boldsymbol{E^\circ_{celda}}$, que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} \qquad (18.1)$$

donde tanto $E^\circ_{cátodo}$ como $E^\circ_{ánodo}$ son los potenciales estándar de reducción de los electrodos. La celda de Zn-EEH la escribimos como

$$\begin{aligned} E^\circ_{celda} &= E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \\ 0.76\ V &= 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \end{aligned}$$

donde el subíndice H^+/H_2 representa $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. Por lo tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$, es de -0.76 V.

El potencial estándar de electrodo del cobre se obtiene de la misma manera, con una celda formada por un electrodo de cobre y un EEH [figura 18.4*b*)]. En este caso, el elec-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

trodo de cobre es el cátodo, porque aumenta su masa durante la operación de la celda, como predice la reacción de reducción:

$$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

El diagrama de la celda es:

$$Pt(s)|H_2(1\text{ atm})|H^+(1\ M)\|Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)$$

y las reacciones de semicelda son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && H_2(1\text{ atm}) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + 2e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \\
&\text{Reacción global:} && H_2(1\text{ atm}) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2H^+(1\ M) + Cu(s)
\end{aligned}$$

En condiciones de estado estándar, y a 25°C, la fem de la celda es de 0.34 V, así que escribimos

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\
0.34\text{ V} &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{H^+/H_2} \\
&= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0
\end{aligned}$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$, es de 0.34 V, donde el subíndice representa la reacción $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 18.1, ahora podemos escribir:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \\
&\text{Reacción global:} && Zn(s) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1\ M) + Cu(s)
\end{aligned}$$

La fem de la celda es:

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\
&= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \\
&= 0.34\text{ V} - (-0.76\text{ V}) \\
&= 1.10\text{ V}
\end{aligned}$$

Como en el caso de ΔG° (página 793), podemos utilizar el signo E° para predecir el alcance de una reacción redox. Un E° positivo significa que la reacción redox favorecerá la formación de productos en el equilibrio. Por el contrario, un E° negativo significa que se formarán más reactivos que productos en el equilibrio. Más adelante en este capítulo estudiaremos la relación entre E°_{celda}, ΔG° y K.

La serie de actividad en la figura 4.16 está basada en los datos proporcionados en la tabla 18.1.

Los potenciales estándar de reducción de varias reacciones de semicelda se dan en la tabla 18.1. Por definición, el E° del EEH tiene un valor de 0.00 V. Por debajo del EEH aumentan los potenciales estándar de reducción negativos, y por arriba de él aumentan los potenciales estándar de reducción positivos. En los cálculos es importante entender los siguientes puntos acerca de esta tabla:

1. Los valores de E° se aplican a las reacciones de semicelda que se leen de izquierda a derecha.
2. Cuanto más positivo sea el E°, mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse. Por ejemplo, el E° de la reacción de semicelda

$$F_2(1\text{ atm}) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(1\ M) \qquad E^\circ = 2.87\text{ V}$$

es el valor de E° positivo más alto de todas las reacciones de semicelda. Así que el F_2 es el agente oxidante *más fuerte*, porque es el que tiene la mayor tendencia a reducirse. En el otro extremo, se encuentra la reacción

$$Li^+(1\ M) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad E^\circ = -3.05\text{ V}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 18.1 **Potenciales estándar de reducción a 25°C***

Fuerza creciente como agente oxidante ↑

Semirreacción	$E°$(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	+1.07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.13
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.31
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	−0.83
$Mn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Be^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1.85
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05

Fuerza creciente como agente reductor ↓

* Para todas las semirreacciones, la concentración es de 1 *M* para las especies disueltas, y la presión para los gases es de 1 atm. Éstos son los valores de estado estándar.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

que tiene el valor de $E°$ más negativo. Así, el Li^+ es el agente oxidante *más débil*, porque es la especie más difícil de reducir. Puesto de otro modo, decimos que el F^- es el agente reductor más débil y el Li metálico es el agente reductor más fuerte. En condiciones de estado estándar, la fuerza de los agentes oxidantes (las especies que están del lado izquierdo de las semirreacciones en la tabla 18.1) aumenta de abajo arriba, y la de los agentes reductores (las especies que están al lado derecho de las semirreacciones) aumenta de arriba abajo.

3. Las reacciones de semicelda son reversibles. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Antes vimos que el EEH es el cátodo (el H^+ se reduce a H_2) cuando se acopla con zinc en una celda, y se convierte en el ánodo de la celda (el H_2 se oxida a H^+) cuando está frente al cobre.

4. En condiciones de estado estándar, cualquier especie a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea con la especie que esté a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique *por debajo* de ella en la tabla 18.1. Este principio se llama a veces *regla de las diagonales*. En la celda galvánica de Daniell

La línea diagonal roja muestra que Cu^{2+} es el agente oxidante y Zn es el agente reductor.

$$Cu^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = 0.34\ V$$
$$Zn^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76\ V$$

Podemos observar que la sustancia que está a la izquierda en la primera reacción de semicelda es el Cu^{2+}, y la sustancia que está a la derecha en la segunda reacción de semicelda es el Zn. Por consiguiente, como vimos antes, el Zn reducirá espontáneamente al Cu^{2+} para formar Zn^{2+} y Cu.

5. El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de $E°$ porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas. Esto significa que el valor de $E°$ no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\,M) \qquad E° = 0.53\ V$$

pero el $E°$ no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:

$$2I_2(s) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\,M) \qquad E° = 0.53\ V$$

6. Al igual que ΔH, ΔG y ΔS, el signo de $E°$ cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

Como se muestra en los ejemplos 18.2 y 18.3, la tabla 18.1 permite predecir el resultado de las reacciones redox en condiciones de estado estándar, ya sea que se lleven a cabo en una celda galvánica, donde los agentes oxidante y reductor están físicamente separados, o en un vaso de precipitados, donde los reactivos están mezclados.

Ejemplo 18.2

Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C. Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Estrategia Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo, debemos comparar los potenciales estándar de reducción de Cl_2, Br_2 y I_2 y aplicar la regla de las diagonales.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Solución Con base en la tabla 18.1, escribimos los potenciales estándar de reducción como sigue:

$$\begin{aligned} Cl_2(1\ atm) + 2e^- &\longrightarrow 2Cl^-(1\ M) & E^\circ &= 1.36\ V \\ Br_2(l) + 2e^- &\longrightarrow 2Br^-(1\ M) & E^\circ &= 1.07\ V \\ I_2(s) + 2e^- &\longrightarrow 2I^-(1\ M) & E^\circ &= 0.53\ V \end{aligned}$$

Aplicando la regla de las diagonales, podemos ver que el Br_2 oxidará al I^-, pero no al Cl^-, por lo tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es:

$$\begin{aligned} \text{Oxidación:} \quad & 2I^-(1\ M) \longrightarrow I_2(s) + 2e^- \\ \text{Reducción:} \quad & Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \\ \hline \text{Reacción global:} \quad & 2I^-(1\ M) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(1\ M) \end{aligned}$$

Verificación Esta conclusión la podemos confirmar calculando E°_{celda}. Inténtelo. Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

Problemas similares: 18.14, 18.17.

Ejercicio de práctica ¿El Sn puede reducir al $Zn^{2+}(ac)$ en condiciones de estado estándar?

Ejemplo 18.3

Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de Ag en una disolución de $AgNO_3$ 1.0 *M*. Calcule la fem estándar de esta celda galvánica a 25°C.

Estrategia A primera vista quizá no sea muy claro cómo asignar los electrodos en la celda galvánica. Con base en la tabla 18.1 escribimos los potenciales estándar de reducción de Ag y Mg y aplicamos la regla de las diagonales para determinar cuál es el ánodo y cuál el cátodo.

Solución Los potenciales estándar de reducción son:

$$\begin{aligned} Ag^+(1.0\ M) + e^- &\longrightarrow Ag(s) & E^\circ &= 0.80\ V \\ Mg^{2+}(1.0\ M) + 2e^- &\longrightarrow Mg(s) & E^\circ &= -2.37\ V \end{aligned}$$

Al aplicar la regla de las diagonales, podemos observar que Ag^+ oxidará a Mg:

$$\begin{aligned} \text{Oxidación:} \quad & Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(1.0\ M) + 2e^- \\ \text{Reducción:} \quad & 2Ag^+(1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) \\ \hline \text{Reacción global:} \quad & Mg(s) + 2Ag^+(1.0\ M) \longrightarrow Mg^{2+}(1.0\ M) + 2Ag(s) \end{aligned}$$

Observe que la reacción de reducción del Ag^+ se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque, al ser E° una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (18.1) y la tabla 18.1:

$$\begin{aligned} E^\circ_{celda} &= E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} \\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0.80\ V - (-2.37\ V) \\ &= 3.17\ V \end{aligned}$$

Verificación El valor positivo de E° indica que la reacción global de la celda está favorecida tal como se encuentra escrita.

Problemas similares: 18.11, 18.12.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem estándar de una celda galvánica compuesta de un electrodo de Cd en una disolución de $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de Cr en una disolución de $Cr(NO_3)_3$ 1.0 *M* a 25°C?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes metales reaccionará con (es decir, será oxidado por) HNO_3, pero no con HCl: Cu, Zn, Ag?

18.4 Termodinámica de las reacciones redox

El siguiente paso es ver cómo se relaciona $E°_{celda}$ con algunas cantidades termodinámicas, como $\Delta G°$ y K. En una celda galvánica, la energía química se transforma en energía eléctrica para hacer trabajo eléctrico como hacer funcionar un motor eléctrico. La energía eléctrica, en este caso, es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en coulombs) que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned}\text{energía eléctrica} &= \text{coulombs} \times \text{volts} \\ &= \text{joules}\end{aligned}$$

La igualdad significa que

$$1\text{J} = 1\text{C} \times 1\text{V}$$

La carga total está determinada por el número de electrones que atraviesa la celda, así que tenemos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^- \times \text{carga de un } e^-$$

En general, es más conveniente expresar la carga total en cantidades molares. La carga eléctrica de un mol de electrones se denomina ***constante de Faraday (F)***, en honor al químico y físico inglés Michael Faraday,[1] donde

En la mayoría de los cálculos, redondeamos la constante de Faraday a 96 500 C/mol e^-.

$$\begin{aligned}1\ F &= 6.022 \times 10^{23}\ e^-/\text{mol}\ e^- \times 1.602 \times 10^{-19}\ \text{C}/e^- \\ &= 9.647 \times 10^4\ \text{C/mol}\ e^-\end{aligned}$$

Por lo tanto, la carga total ahora se puede expresar como nF, donde n es el número de moles de electrones intercambiado entre el agente oxidante y el agente reductor en la ecuación redox general para el proceso electroquímico.

La fem medida (E_{celda}) es el voltaje *máximo* que la celda puede alcanzar. Por lo tanto, el trabajo eléctrico realizado w_{ele}, que es el trabajo máximo que se puede obtener ($w_{máx}$), está dado por el producto de la carga total y la fem de la celda:

$$w_{máx} = w_{ele} = -nFE_{celda}$$

La convención de los signos para el trabajo eléctrico es la misma que para el trabajo *P-V*, analizado en la sección 6.3.

El signo negativo indica que el trabajo eléctrico lo realiza el sistema (celda galvánica) sobre los alrededores. En el capítulo 17 definimos la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. En específico, el cambio en la energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción:

$$\Delta G = w_{máx} = w_{ele}$$

[1] Michael Faraday (1791-1867). Químico y físico inglés. Es considerado por muchos como el más grande científico experimental del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de encuadernador a la edad de 13 años, pero su interés en la ciencia surgió a raíz de la lectura de un libro de química. Faraday inventó el motor eléctrico y fue la primera persona en demostrar el principio que gobierna los generadores eléctricos. Además de realizar notables contribuciones al campo de la electricidad y el magnetismo, trabajó en actividades ópticas, y descubrió y dio nombre al benceno.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Por lo tanto, podemos escribir

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \tag{18.2}$$

Para una reacción espontánea, ΔG es negativo. Debido a que tanto n como F son cantidades positivas, se desprende que E_{celda} debe ser positiva. Para las reacciones en que sus reactivos y productos están en sus estados estándar (1 M o 1 atm), la ecuación (18.2) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}} \tag{18.3}$$

Ahora podemos relacionar E°_{celda} con la constante de equilibrio (K) para una reacción redox. En la sección 17.5 observamos que el cambio de la energía libre estándar ΔG° para una reacción se relaciona con su constante de equilibrio como se muestra a continuación [véase ecuación (17.14)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si combinamos las ecuaciones (17.14) y (18.3), obtenemos

$$-nFE^\circ_{\text{celda}} = -RT \ln K$$

Al resolver para E°_{celda}

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{18.4}$$

Cuando $T = 298$ K, la ecuación (18.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F:

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96\,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

En los cálculos que incluyen F a veces omitimos el símbolo e^-.

o

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \tag{18.5}$$

Alternativamente, la ecuación (18.5) se puede escribir utilizando el logaritmo base 10 de K:

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \tag{18.6}$$

Por lo tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades ΔG°, K o E°_{celda}, es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (17.14), (18.3) o (18.4), como se muestra en la figura 18.5. En la tabla 18.2 se resumen las relaciones entre ΔG°, K y E°_{celda}, que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, a veces omitiremos el subíndice "celda" en las expresiones E° y E.

En los ejemplos 18.4 y 18.5 se aplican las ecuaciones (18.3) y (18.5).

Ejemplo 18.4

Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C:

$$\text{Sn}(s) + 2\text{Cu}^{2+}(ac) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(ac) + 2\text{Cu}^{+}(ac)$$

Estrategia La relación entre la constante de equilibrio K y la fem estándar está dada por la ecuación (18.5): $E^\circ_{\text{celda}} = (0.0257 \text{ V}/n)\ln K$. Por ende, si podemos determinar la fem estándar, podremos calcular la constante de equilibrio. Podemos determinar el valor de E°_{celda} a partir

(continúa)

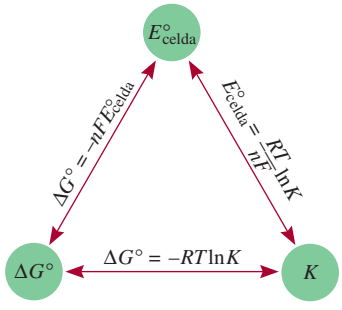


Figura 18.5 *Relaciones entre E°, K y ΔG°.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Tabla 18.2 **Relaciones entre $\Delta G°$, K y $E°_{celda}$**

$\Delta G°$	K	$E°_{celda}$	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	>1	Positivo	Se favorece la formación de productos.
0	$=1$	0	Reactivos y productos son igualmente favorecidos.
Positivo	<1	Negativo	Se favorece la formación de reactivos.

(*continuación*)

de una celda galvánica hipotética compuesta por los pares Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu^{+} considerando los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2e^{-}$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2Cu^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow 2Cu^{+}(ac)$$

$$\begin{aligned} E°_{celda} &= E°_{cátodo} - E°_{ánodo} \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu^{+}} - E°_{Sn^{2+}/Sn} \\ &= 0.15\ V - (-0.14\ V) \\ &= 0.29\ V \end{aligned}$$

La ecuación (18.5) se puede expresar como

$$\ln K = \frac{nE°}{0.0257\ V}$$

En la reacción global encontramos que $n = 2$. Por lo tanto,

$$\ln K = \frac{(2)(0.29\ V)}{0.0257\ V} = 22.6$$
$$K = e^{22.6} = 7 \times 10^{9}$$

Problemas similares: 18.23, 18.24.

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:

$$Fe^{2+}(ac) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Fe(s) + 2Ag^{+}(ac)$$

Ejemplo 18.5

Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C:

$$2Au(s) + 3Ca^{2+}(1.0\ M) \longrightarrow 2Au^{3+}(1.0\ M) + 3Ca(s)$$

Estrategia La relación entre el cambio de energía libre estándar y la fem estándar de la celda está dada por la ecuación (18.3): $\Delta G° = -nFE°_{celda}$. Por lo tanto, si podemos determinar el $E°_{celda}$, podemos calcular $\Delta G°$. Podemos determinar el $E°_{celda}$ de una celda galvánica hipotética formada por dos pares (Au^{3+}/Au y Ca^{2+}/Ca) con base en los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2\text{Au}(s) \longrightarrow 2\text{Au}^{3+}(1.0\,M) + 6e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 3\text{Ca}^{2+}(1.0\,M) + 6e^- \longrightarrow 3\text{Ca}(s)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}} - E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} \\ &= -2.87\ \text{V} - 1.50\ \text{V} \\ &= -4.37\ \text{V} \end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (18.3):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(6)(96\,500\ \text{J/V} \cdot \text{mol})(-4.37\ \text{V}) \\ &= 2.53 \times 10^6\ \text{J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación A partir del alto valor positivo de ΔG° se concluye que la reacción está favorecida hacia los reactivos en el equilibrio. El resultado es congruente con el hecho de que E° para la celda galvánica es negativo.

Problema similar: 18.26.

Ejercicio de práctica Calcule el ΔG° de la siguiente reacción a 25°C:

$$2\text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{Mg}(s) \rightleftharpoons 2\text{Al}(s) + 3\text{Mg}^{2+}(ac)$$

Revisión de conceptos

Compare la facilidad para medir electroquímicamente la constante de equilibrio de una reacción con los medios químicos en general [véase la ecuación (17.14)].

18.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Hasta ahora hemos enfocado la discusión en las reacciones redox en que los reactivos y productos están en sus estados estándar, pero a menudo es difícil, y a veces imposible, mantener estas condiciones. No obstante, existe una relación matemática entre la fem de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar. Esta ecuación se desarrolla a continuación.

La ecuación de Nernst

Considere una reacción redox del tipo

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

De la ecuación (17.13),

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Al dividir la ecuación entre $-nF$, obtenemos

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \tag{18.7}$$

Observe que la ecuación de Nernst se usa para calcular el voltaje de la celda bajo condiciones no estándar.

donde Q es el cociente de la reacción (vea la sección 14.4). La ecuación (18.7) se conoce como ***ecuación de Nernst***.[2] A 298 K, la ecuación (18.7) se expresa como

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q \tag{18.8}$$

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q, la ecuación (18.8) quedaría expresada como:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q \tag{18.9}$$

Durante el funcionamiento de la celda galvánica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, lo que da por resultado la formación de los productos y una disminución en la concentración de los reactivos. Así, aumenta Q, lo cual significa que E disminuye. Finalmente, la celda logra el equilibrio. En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 18.1

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Cu}(s)$$

La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

Recuerde que las concentraciones de los sólidos puros (y líquidos puros) no aparecen en la expresión para el Q.

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si el cociente $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ es menor a 1, el ln $([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$ será un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior será positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, E°. Si el cociente es mayor a 1, E será menor que E°.

El ejemplo 18.6 muestra el uso de la ecuación de Nernst.

Ejemplo 18.6

Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita:

$$\text{Co}(s) + \text{Fe}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + \text{Fe}(s)$$

dado que $[\text{Co}^{2+}] = 0.15\ M$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.68\ M$.

Estrategia Como la reacción no se lleva a cabo en condiciones de estado estándar (las concentraciones no son de 1.0 M), necesitamos utilizar la ecuación de Nernst [ecuación (18.8)] para calcular la fem (E) de una celda galvánica hipotética y determinar la espontaneidad de la reacción. La fem estándar (E°) se puede calcular por medio de los

[2] Walter Hermann Nernst (1864-1941). Químico y físico alemán. El trabajo de Nernst se basó principalmente en la disolución electrolítica y la termodinámica. También inventó un piano eléctrico. Obtuvo el Premio Nobel de Química en 1920 por su contribución al estudio de la termodinámica.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

potenciales estándar de reducción de la tabla 18.1. Recuerde que los sólidos no aparecen en el término del cociente de la reacción (Q) en la ecuación de Nernst. Observe que por mol de reacción se transfieren 2 moles de electrones, es decir, $n = 2$.

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo (oxidación):} && \text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + 2e^- \\ &\text{Cátodo (reducción):} && \text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} \\ &= -0.44\ \text{V} - (-0.28\ \text{V}) \\ &= -0.16\ \text{V} \end{aligned}$$

De la ecuación (18.8) escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0.16\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16\ \text{V} + 0.019\ \text{V} \\ &= -0.14\ \text{V} \end{aligned}$$

Dado que E es negativo, la reacción es no espontánea en la dirección descrita.

Problemas similares: 18.31, 18.32.

Ejercicio de práctica La siguiente reacción ¿procederá espontáneamente a 25°C, dado que $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60\ M$ y $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010\ M$?

$$\text{Cd}(s) + \text{Fe}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(ac) + \text{Fe}(s)$$

Ahora suponga que queremos determinar la proporción de $[\text{Co}^{2+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}]$ para que la reacción del ejemplo 18.6 se lleve a cabo espontáneamente. De la ecuación (18.8):

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

El valor de E se iguala a cero, que corresponde a la condición de equilibrio.

Cuando $E = 0$, $Q = K$.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \end{aligned}$$

o

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

Así, para que la reacción sea espontánea, la proporción $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ debe ser menor a 4×10^{-6}, de manera que E se vuelva positivo.

Como se muestra en el ejemplo 18.7, si en la reacción de la celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atm.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Ejemplo 18.7

Considere la celda galvánica que se muestra en la figura 18.4*a*). En cierto experimento se encontró que la fem (E) de la celda era de 0.54 V a 25°C. Suponga que $[Zn^{2+}] = 1.0\ M$ y $P_{H_2} = 1.0$ atm. Calcule la concentración molar de H^+.

Estrategia La ecuación que relaciona la fem estándar con la fem no estándar es la ecuación de Nernst. La reacción global de la celda es

$$Zn(s) + 2H^+(?\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1.0\ M) + H_2(1.0\ atm)$$

Dada la fem de la celda (E), aplicamos la ecuación de Nernst para resolver $[H^+]$. Observe que se transfieren 2 moles de electrones por mol de reacción, es decir, $n = 2$.

Solución Como vimos antes (pág. 819), la fem estándar ($E°$) para la celda es de 0.76 V. Con base en la ecuación (18.8), escribimos

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0.0257\ V}{n} \ln Q \\ &= E° - \frac{0.0257\ V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} \\ 0.54\ V &= 0.76\ V - \frac{0.0257\ V}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2} \\ -0.22\ V &= -\frac{0.0257\ V}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ 17.1 &= \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ e^{17.1} &= \frac{1}{[H^+]^2} \\ [H^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\ M \end{aligned}$$

Las concentraciones en Q están divididas entre su valor de estado estándar de 1.0 M y las presiones están divididas entre 1 atm.

Verificación El hecho de que el valor de la fem (E) de estado no estándar se proporcione en el problema significa que no todas las especies reactivas se encuentran en sus concentraciones de estado estándar. Así, debido a que los iones Zn^{2+} y el gas H_2 están en sus estados estándar, $[H^+]$ no es 1.0 M.

Problema similar: 18.34.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem de una celda galvánica compuesta por una semicelda de Cd^{2+}/Cd y por una semicelda de $Pt/H^+/H_2$, si $[Cd^{2+}] = 0.20\ M$, $[H^+] = 0.16\ M$ y $P_{H_2} = 0.80$ atm?

Revisión de conceptos

Considere el siguiente diagrama de una celda:

$$Mg(s)|MgSO_4(0.40\ M)||NiSO_4(0.60\ M)|Ni(s)$$

Calcule el voltaje de la celda a 25°C. ¿Cómo cambia el voltaje de la celda cuando *a*) $[Mg^{2+}]$ disminuye por un factor de 4, y *b*) $[Ni^{2+}]$ disminuye por un factor de 3?

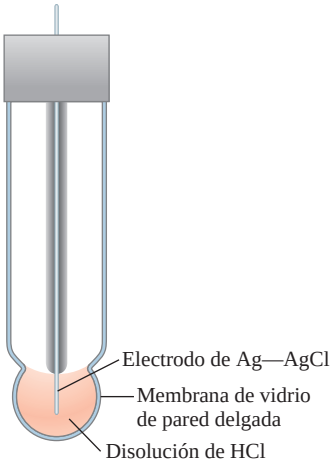


Figura 18.6 *Electrodo de vidrio que se utiliza junto con un electrodo de referencia en un potenciómetro.*

En el ejemplo 18.7 se mostró que una celda galvánica donde participan iones H^+ en la reacción de celda puede servir para medir $[H^+]$ o el pH. El potenciómetro descrito en la sección 15.3 se basa en este principio. Sin embargo, el electrodo de hidrógeno (vea figura 18.3) normalmente no se emplea en el laboratorio debido a que su uso es poco práctico. En su lugar se utiliza un *electrodo de vidrio*, mostrado en la figura 18.6. El electrodo está compuesto por una membrana de vidrio muy delgada permeable a los iones

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

H^+. Se sumerge un cable de plata recubierto con cloruro de plata en una disolución de ácido clorhídrico diluido. Cuando el electrodo se coloca en una disolución cuyo pH difiere del de la disolución interior, la diferencia de potencial que se desarrolla entre ambos lados de la membrana se puede rastrear mediante un electrodo de referencia. La fem de la celda compuesta por el electrodo de vidrio y el electrodo de referencia se mide mediante un voltímetro calibrado en unidades de pH.

Celdas de concentración

Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda galvánica con dos semiceldas hechas del *mismo* material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

Considere el caso en que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc de 0.10 *M* y 1.0 *M*. Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 18.1. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la tendencia para la reducción

$$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$

aumenta con el incremento en la concentración de los iones Zn^{2+}. Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(0.10\ M)\,\|\,Zn^{2+}(1.0\ M)\,|\,Zn(s)$$

y las semirreacciones son

$$\begin{aligned}
&\text{Oxidación:} && Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(0.10\ M) + 2e^- \\
&\text{Reducción:} && Zn^{2+}(1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \\
&\text{Reacción global:} && Zn^{2+}(1.0\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0.10\ M)
\end{aligned}$$

La fem de la celda es

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{\text{dil}}}{[Zn^{2+}]_{\text{conc}}}$$

donde los subíndices "dil" y "conc" se refieren a las concentraciones 0.10 *M* y 1.0 *M*, respectivamente. El E° de esta celda es cero (porque la celda tiene el mismo tipo de electrodos y de iones), de modo que

$$\begin{aligned}
E &= 0 - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0.10}{1.0} \\
&= 0.0296\ \text{V}
\end{aligned}$$

La fem de las celdas de concentración suele ser pequeña, y va disminuyendo continuamente durante la operación de la celda a medida que se igualan las concentraciones iónicas en los dos compartimientos. Cuando éstas son iguales, el *E* se convierte en cero y ya no se observan cambios.

Una célula biológica es comparable con una celda de concentración cuando se necesita calcular su *potencial de membrana*. Éste es el potencial eléctrico que existe a través de la membrana de distintos tipos de células, por ejemplo, las células musculares y las células nerviosas. El potencial de membrana es el responsable de la propagación de los impulsos nerviosos y del latido cardiaco. Siempre que haya distintas concentraciones del mismo tipo de ion dentro y fuera de una célula se establece un potencial de membrana. Por ejemplo, las concentraciones de los iones K^+ en el interior y el exterior de una célu-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

1 mM = 1 × 10^{-3} M.

la nerviosa son de 400 mM y 15 mM, respectivamente. Si esta situación se trata como una celda de concentración y se aplica la ecuación de Nernst para el caso de una clase de iones, escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257\ \text{V}}{1} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{ex}}}{[\text{K}^+]_{\text{in}}} \\ &= -(0.0257\ \text{V}) \ln \frac{15}{400} \\ &= 0.084\ \text{V o } 84\ \text{mV} \end{aligned}$$

donde "ex" e "in" significan el exterior y el interior. Observe que el $E^\circ = 0$ porque está implicado el mismo tipo de ion. Así, a través de la membrana existe un potencial eléctrico de 84 mV debido a la diferencia de concentración de los iones K^+.

18.6 Baterías

Una ***batería*** es una *celda* galvánica*, o un conjunto de celdas galvánicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante*. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas galvánicas descritas en la sección 18.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no requiere aditamentos auxiliares, como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

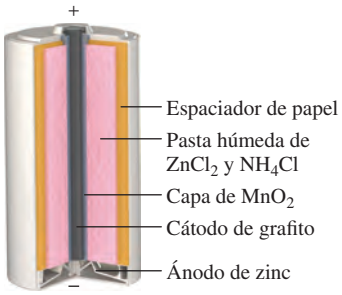


Figura 18.7 *Sección interior de una celda seca del tipo que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta de electrólitos húmeda.*

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché*, que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 18.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:

$$\begin{aligned} \text{Ánodo:} \quad & \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^- \\ \text{Cátodo:} \quad & 2\text{NH}_4^+(ac) + 2\text{MnO}_2(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(s) + 2\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \\ \text{Reacción global:} \quad & \text{Zn}(s) + 2\text{NH}_4^+(ac) + 2\text{MnO}_2(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Mn}_2\text{O}_3(s) \end{aligned}$$

En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de mercurio

La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y consta de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrólito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 18.8). Las reacciones de la celda son:

$$\begin{aligned} \text{Ánodo:} \quad & \text{Zn(Hg)} + 2\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{ZnO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \\ \text{Cátodo:} \quad & \text{HgO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-(ac) \\ \text{Reacción global:} \quad & \text{Zn(Hg)} + \text{HgO}(s) \longrightarrow \text{ZnO}(s) + \text{Hg}(l) \end{aligned}$$

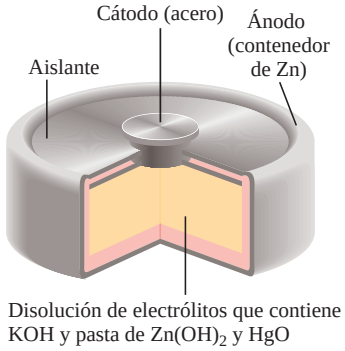


Figura 18.8 *Sección interior de una batería de mercurio.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Como no hay cambios en la composición del electrólito durante la operación de la celda (en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas), la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

El acumulador de plomo

La batería, o acumulador de plomo, que se usa comúnmente en los automóviles, está compuesta por seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada una tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa metálica (figura 18.9). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrólito. Las reacciones de la celda son:

$$\begin{aligned}
\text{Ánodo:} \quad & Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \\
\text{Cátodo:} \quad & PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \\
\hline
\text{Reacción global:} \quad & Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)
\end{aligned}$$

En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por corto tiempo, como el que toma poner en marcha el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis*, y se describe en la página 841.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son:

$$\begin{aligned}
& PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \\
& PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \\
\hline
\text{Reacción global:} \quad & 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac)
\end{aligned}$$

La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto

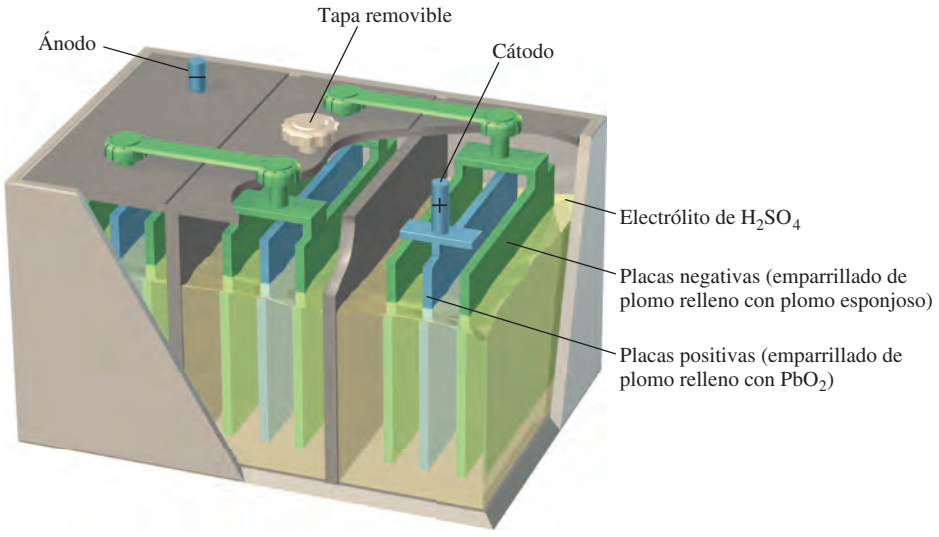


Figura 18.9 *Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de funcionamiento, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es de aproximadamente 38% en masa.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

se ha descargado la batería midiendo la densidad del electrólito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolinerías. La densidad del fluido en una batería "útil", completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería "no pasa corriente". Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas galvánicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente 1.5×10^{-4} V/°C; es decir, hay una disminución en el voltaje de 1.5×10^{-4} V por cada grado que baja la temperatura. Por lo tanto, aunque hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C, el voltaje disminuiría en tan sólo 6×10^{-3} V, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento de viscosidad del electrólito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrólito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resistencia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar "muerta" se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Batería de ion litio

En la figura 18.10 se ilustra el esquema de una batería de ion litio. El ánodo está compuesto por un material conductor carbonáceo, por lo general grafito, el cual tiene diminutos espacios en su estructura que le permiten incorporar átomos de Li y iones Li^+. El cátodo está compuesto por un óxido de un metal de transición como el CoO_2, el cual también puede soportar iones Li^+. Dada la alta reactividad del metal, se debe utilizar un electrólito no acuoso (un disolvente orgánico más sal disuelta). Durante la descarga de la batería, las reacciones de la semicelda son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && \text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+ + e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + e^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2(s) \\
&\text{Reacción global:} && \text{Li}(s) + \text{CoO}_2 \longrightarrow \text{LiCoO}_2(s) \qquad E_{\text{celda}} = 3.4\ \text{V}
\end{aligned}$$

La ventaja de la batería es que el litio tiene el potencial de reducción estándar más negativo (tabla 8.1) y por ello la fuerza de reducción mayor. Además, el litio es el metal más ligero, por lo que sólo se necesitan 6.941 g de Li (su masa molar) para producir 1 mol de electrones. Una batería de ion litio puede ser recargada literalmente cientos de

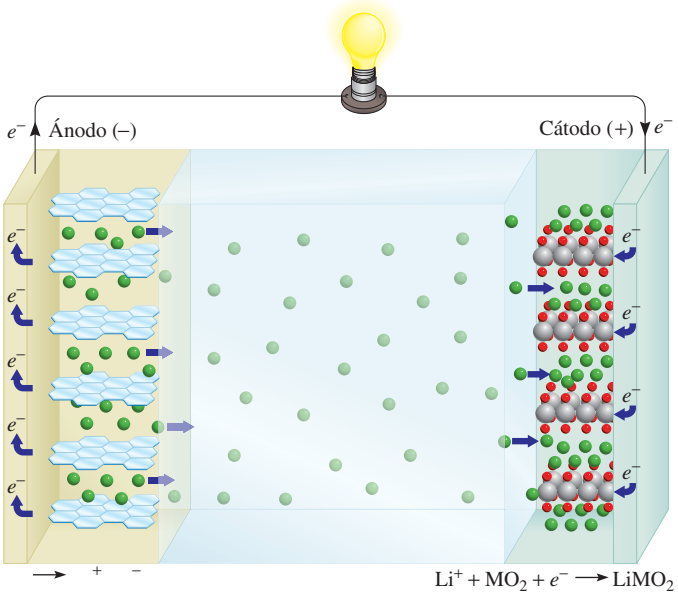


Figura 18.10 *Batería de ion de litio. Los átomos de litio (representados por esferas verdes) se han ocluido entre hojas de grafeno (una capa individual de grafito), las cuales sirven como ánodo. Un material de óxido metálico (esferas grises y rojas) es el cátodo. Durante la operación, los iones Li^+ migran a través del electrólito no acuoso del ánodo hacia el cátodo mientras los electrones fluyen externamente del ánodo al cátodo para completar el*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

veces sin deterioro. Estas características deseables lo hacen adecuado para usarse en teléfonos celulares, cámaras digitales y computadoras portátiles.

El reciente avance en la fabricación de automóviles eléctricos e híbridos, y la creciente demanda de estos vehículos, ha creado a su vez una intensa demanda de baterías de ion litio. Las baterías que se usan en la mayoría de vehículos eléctricos para carretera, y en algunas herramientas motorizadas, son de fosfato de litio y hierro (LFP). El diseño de las baterías LFP es funcionalmente el mismo que el que se muestra en la figura 18.10, salvo que el cátodo es de $FePO_4$, y se forma $LiFePO_4$ en el cátodo al descargarse la batería. Estas baterías comparten muchas de las ventajas de otras baterías de ion litio (bajo peso, mayor tendencia del metal de oxidarse en el ánodo), pero tienen también la ventaja adicional de una estabilidad química y térmica extremadamente alta. Por esta razón, las baterías LFP se pueden recargar muchas veces, resisten temperaturas muy altas sin sufrir descomposición significativa y evitan los problemas de incendio causados por los conjuntos de baterías de ion litio convencionales que se usaban en los primeros prototipos de vehículos eléctricos. Entre otras ventajas de las baterías de LFP se incluye la reducción en preocupaciones ecológicas, y mayor capacidad para retener una carga, en comparación con otras baterías. Las baterías LFP tienen una densidad de energía menor que las baterías tradicionales de ion litio, pero esta limitación se considera aceptable en aplicaciones que necesitan una batería más robusta. Las primeras baterías LFP tenían mala conductividad, pero este problema se ha resuelto mediante el dopado (impurificación dosificada) de las baterías con compuestos que mejoran la conductividad.

El aumento en la demanda de litio causado por el mercado rápidamente creciente de baterías provoca preguntas acerca de la oferta mundial de este importante metal alcalino. Se proyecta que en unos pocos años, la demanda de litio sobrepasará con rapidez la oferta, que viene predominantemente de Chile, Argentina y China. El descubrimiento, en 2010, de un depósito enorme de litio en Afganistán puede ayudar a satisfacer esta demanda creciente.

Revisión de conceptos

¿Cuántas celdas de Leclanché contiene una batería de 9 volts?

Celdas de combustible

Los combustibles fósiles son una fuente importante de energía, pero la conversión de un combustible fósil en energía eléctrica es un proceso poco eficiente. Considere la combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + \text{energía}$$

Para generar electricidad, el calor producido en la reacción se utiliza primero para transformar el agua en vapor, que luego mueve una turbina y ésta, a su vez, un generador. En cada etapa se pierde una porción considerable de la energía liberada en forma de calor; incluso la planta de energía más eficiente convierte sólo 40% de la energía química original en electricidad. Como las reacciones de combustión son reacciones redox, es mejor llevarlas a cabo directamente por medios electroquímicos a fin de aumentar la eficiencia de la producción de energía. Para lograr este objetivo se utiliza un dispositivo conocido como ***celda de combustible***, *una celda* galvánica *que requiere un aporte continuo de reactivos para mantener su funcionamiento*.

En su forma más simple, una celda de combustible de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica, que puede ser de hidróxido de potasio. En los compartimientos del ánodo y el cátodo se burbujean hidrógeno y oxígeno gaseosos, respectivamente (figura 18.11), donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo:} && 2H_2(g) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^- \\
&\text{Cátodo:} && O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac) \\
&\text{Reacción global:} && 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)
\end{aligned}$$

Automóvil fabricado por General Motors que se impulsa por celdas de combustible de hidrógeno.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

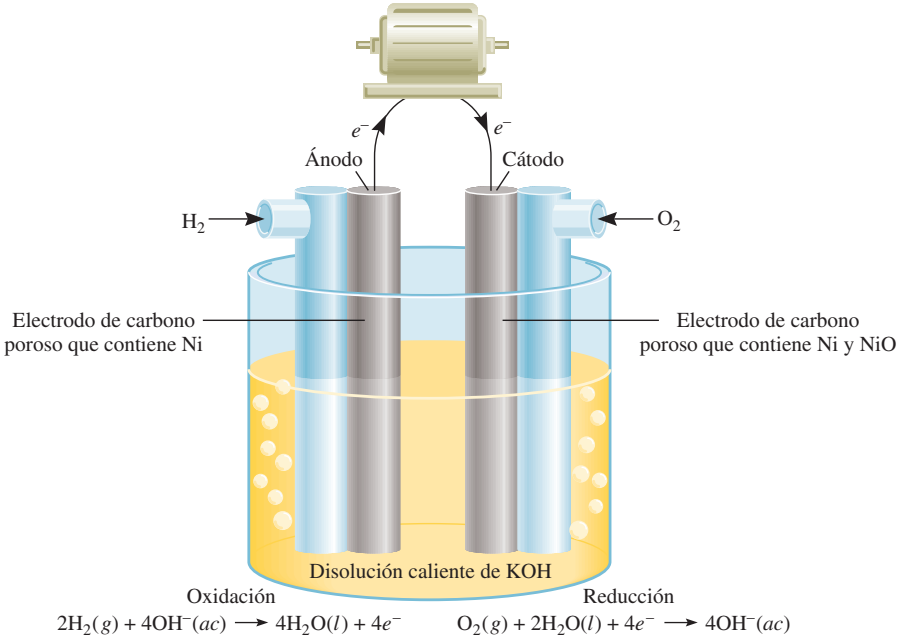


Figura 18.11 *Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno. El Ni y NiO ocluidos en los electrodos de carbono poroso son electrocatalizadores.*

Con los datos de la tabla 18.1 se calcula la fem estándar de la celda del modo siguiente:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= 0.40\ \text{V} - (-0.83\ \text{V}) \\ &= 1.23\ \text{V} \end{aligned}$$

Así, la reacción de la celda es espontánea en condiciones de estado estándar. Observe que esta reacción es igual a la de combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una función doble: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones, esto es, son *electrocatalizadores*. Los metales como el platino, el níquel y el rodio son buenos electrocatalizadores.

Además del sistema H_2-O_2, se han desarrollado otros tipos de celdas de combustible. Entre éstas figura la celda de combustible de propano y oxígeno, cuyas semirreacciones son:

$$\begin{aligned} \text{Ánodo:} \quad & C_3H_8(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow 3CO_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^- \\ \text{Cátodo:} \quad & 5O_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^- \longrightarrow 10H_2O(l) \\ \hline \text{Reacción global:} \quad & C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \end{aligned}$$

La reacción global es idéntica a la de combustión de propano en oxígeno.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, por lo que es necesario realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. En este sentido, una celda de combustible se parece más a un motor que a una batería. Sin embargo, la celda de combustible no funciona igual que una máquina térmica, y por lo tanto, no está sujeta a las mismas limitaciones termodinámicas en la conversión de energía (vea la sección "Química en acción" de la página 793).

Las celdas de combustible bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta de 70%, el doble que un motor de combustión interna. Además, con los generadores de las celdas de combustible no se tienen los problemas asociados con las plantas de energía convencional, ya que son silenciosos, no vibran, no desprenden calor y no contribuyen a la contaminación térmica. Sin embargo, las celdas de combustible aún tienen un uso limitado. La razón principal es que no se dispone de electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación de las celdas de combustible de mayor éxito hasta la fecha ha sido en los vehículos espaciales (figura 18.12).

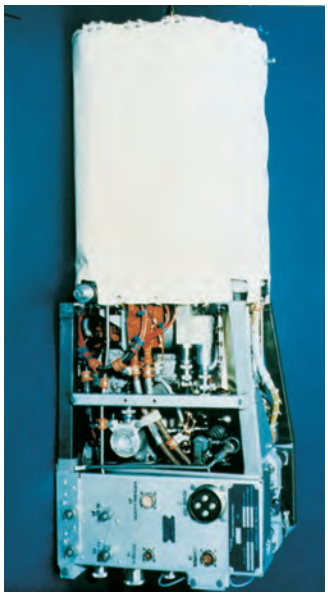


Figura 18.12 *Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno utilizada en los programas espaciales. Los astronautas consumen el agua pura producida por la celda.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

QUÍMICA en Acción

Energía bacteriana

¿Es posible generar electricidad útil a partir de bacterias? Así es. Científicos de la Universidad de Massachusetts, en Amherst, descubrieron un organismo conocido como la especie *Geobacter*, que hace exactamente eso. La ubicua bacteria *Geobacter* por lo general crece en el fondo de los ríos o lagos. Obtiene su energía gracias a la oxidación de materia orgánica en descomposición para producir dióxido de carbono. La bacteria posee tentáculos 10 veces la longitud de su propio tamaño para llegar a los aceptores de electrones [la mayor parte óxido de hierro(III)] en el proceso redox global anaerobio.

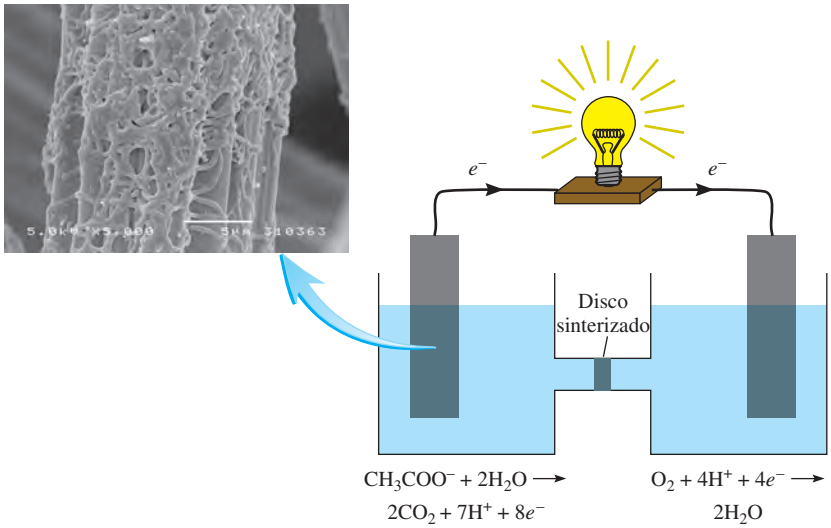
Los científicos de Massachusetts construyeron una celda de combustible bacteriana que utiliza electrodos de grafito. La *Geobacter* crece en forma natural en la superficie del electrodo, formando una "membrana biológica" estable. La reacción global es

$$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

donde el ion acetato representa la materia orgánica. Los electrones se transfieren directamente de la *Geobacter* al ánodo de grafito y después fluyen externamente hacia el cátodo de grafito. Ahí, el aceptor de electrones es el oxígeno.

Hasta ahora, la corriente que genera tal celda de combustible es pequeña. No obstante, con el desarrollo apropiado, algún día se podrá utilizar en la generación de electricidad para cocinar, iluminar y alimentar aparatos eléctricos y computadoras en los hogares, así como en dispositivos de detección remota. También es una forma útil de limpiar el ambiente. Aunque el producto final del proceso redox es el dióxido de carbono, un gas de invernadero, es el mismo producto que se formaría a partir de la descomposición natural de los desechos orgánicos.

La acción oxidante de *Geobacter* tiene otro efecto benéfico: las pruebas muestran que las sales de uranio pueden reemplazar el óxido de hierro(III) como aceptor de electrones. Así, al agregar iones acetato y bacterias al agua subterránea contaminada con uranio, es posible reducir las sales solubles de uranio(VI) a sales insolubles de uranio(IV), las cuales se pueden eliminar con facilidad antes de que el agua llegue a los hogares y granjas.



Celda de combustible bacteriana. La ampliación fotográfica muestra la micrografía electrónica del crecimiento de la bacteria en un ánodo de grafito. El disco sinterizado permite pasar los iones entre los compartimientos.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.7 Corrosión

La ***corrosión*** es el término que suele aplicarse al *deterioro de los metales por un proceso electroquímico*. A nuestro alrededor vemos muchos ejemplos de corrosión: el hierro oxidado, la plata empañada y la pátina verde que se forma sobre el cobre y el latón, por mencionar unos cuantos (figura 18.13). La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. ¡El costo de la corrosión metálica para la economía de Estados Unidos se estima en más de 200 mil millones de dólares al año! En esta sección se comentan algunos de los procesos fundamentales que suceden en la corrosión, así como los métodos empleados para proteger los metales de ésta.

El ejemplo típico de la corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con oxígeno y agua. Aunque las reac-

a)

b)

c)

Figura 18.13 *Ejemplos de corrosión: a) puente oxidado, b) vasija de plata empañada y c) la Estatua de la Libertad cubierta con pátina antes de su restauración en 1986.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

ciones implicadas son muy complejas y todavía no se conocen en su totalidad, se cree que las principales etapas son las siguientes. Una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación:

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$$

Los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie del metal:

$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

La reacción redox global es

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(ac) \longrightarrow 2Fe^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$

Con los datos de la tabla 18.1, encontramos la fem estándar para este proceso:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= 1.23\ \text{V} - (-0.44\ \text{V}) \\ &= 1.67\ \text{V} \end{aligned}$$

La fem estándar positiva significa que el proceso favorecerá la formación de herrumbre.

Observe que esta reacción se lleva a cabo en un medio ácido; parte de los iones H^+ provienen de la reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua, en la que se forma H_2CO_3.

Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente gracias al oxígeno:

$$4Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + (4 + 2x)H_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8H^+(ac)$$

Esta forma hidratada de óxido de hierro(III) es lo que se conoce como herrumbre. La cantidad de agua asociada con el óxido de hierro es variable, así que la fórmula se representa como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

En la figura 18.14 se muestra el mecanismo de formación del óxido de hierro. El circuito eléctrico se completa por la migración de electrones y de iones; esto explica por qué la oxidación es tan rápida en el agua salada. En los climas fríos, las sales (NaCl o $CaCl_2$) esparcidas en las carreteras para derretir el hielo y la nieve son las causantes principales de la oxidación de los automóviles.

La corrosión metálica no se limita al hierro. El aluminio sirve para fabricar muchas cosas útiles, incluso aviones y latas para bebidas, pero tiene mayor tendencia a oxidarse que el hierro. En la tabla 18.1 se ve que el Al tiene un potencial estándar de reducción más negativo que el del Fe. Con este solo hecho, se esperaría ver que los aviones se corroyeran lentamente durante las tormentas, y que las latas de bebidas se transformaran en montones de aluminio oxidado. No obstante, esto no sucede porque la misma capa de óxido de aluminio insoluble (Al_2O_3), que se forma en la superficie del metal expuesto al

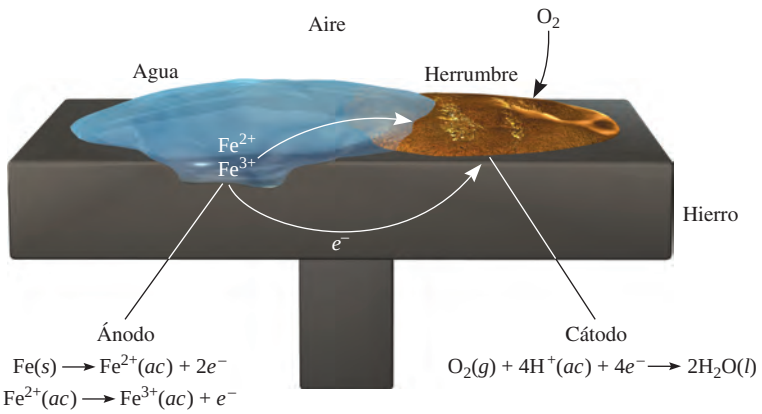


Figura 18.14 *El proceso electroquímico implicado en la formación de herrumbre. Los iones H^+ los proporciona el H_2CO_3, que se forma cuando el CO_2 se disuelve en agua.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

aire, protege el aluminio que está debajo. Por el contrario, la herrumbre que se forma en la superficie del hierro es demasiado porosa para proteger el metal.

Los metales de acuñar, como el cobre y la plata, también se oxidan, pero mucho más lentamente.

$$\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\mathrm{Ag}(s) \longrightarrow \mathrm{Ag}^{+}(ac) + e^-$$

En condiciones atmosféricas normales, el cobre forma una capa de carbonato de cobre ($CuCO_3$) de color verde, también llamada pátina, que protege el metal de una corrosión posterior. Asimismo, en los utensilios de plata que entran en contacto con los alimentos se forma una capa de sulfuro de plata (Ag_2S).

Se han puesto en práctica varios métodos para proteger los metales de la corrosión. En la mayoría de éstos se trata de evitar la formación de óxido. El recurso más obvio es cubrir la superficie del metal con pintura. Pero si la pintura se descascara, o se raya y se expone aunque sea una pequeña parte del metal, se formará herrumbre bajo la capa de pintura. La superficie del hierro metálico se puede desactivar mediante un proceso conocido como *pasivación*. Cuando el metal se trata con un agente oxidante fuerte (como ácido nítrico concentrado), se forma una delgada capa de óxido. En los sistemas refrigerantes y en los radiadores a menudo se añade una disolución de cromato de sodio para evitar que se forme óxido.

La tendencia del hierro a la oxidación disminuye en forma considerable al alearse con otros metales. Por ejemplo, en el acero inoxidable, que es una aleación de hierro y cromo, la capa de óxido de cromo que se forma protege el hierro de la corrosión.

Los contenedores de hierro pueden cubrirse con una capa de otro metal como estaño o zinc. Es posible hacer una lata de "estaño" aplicando una fina película de estaño sobre el hierro. La herrumbre no se forma mientras la película esté intacta, pero aparece poco después de que se raspa la superficie. Si se comparan los potenciales estándar de reducción de estos metales, se verá que el hierro, de acuerdo con la regla de las diagonales, actúa como ánodo y el estaño como cátodo en el proceso de corrosión:

$$\mathrm{Sn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Sn}(s) \qquad E^\circ = -0.14\ \mathrm{V}$$
$$\mathrm{Fe}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Fe}(s) \qquad E^\circ = -0.44\ \mathrm{V}$$

El proceso de protección es distinto en el recubrimiento del hierro con zinc o *galvanizado*. El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (vea la tabla 18.1):

$$\mathrm{Zn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Zn}(s) \qquad E^\circ = -0.76\ \mathrm{V}$$

Aunque una pequeña raspadura exponga el hierro, el zinc es atacado de todos modos. En este caso, el zinc metálico funciona como ánodo y el hierro como cátodo.

En el proceso de *protección catódica*, el metal que va a ser protegido de la corrosión se convierte en el cátodo de una celda galvánica. En la figura 18.15 se muestra cómo se

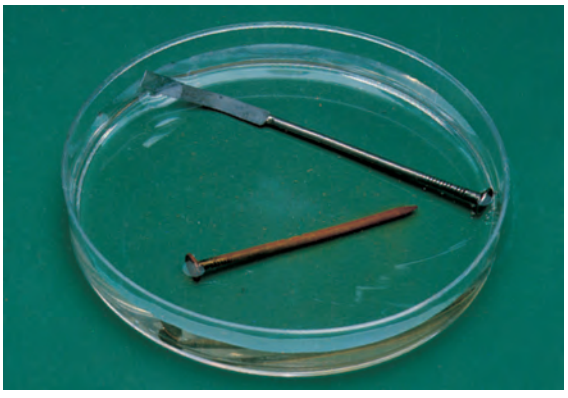


Figura 18.15 *Un clavo de hierro protegido catódicamente por un trozo de zinc no se oxida en agua, en tanto que uno sin tal protección se oxida fácilmente.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

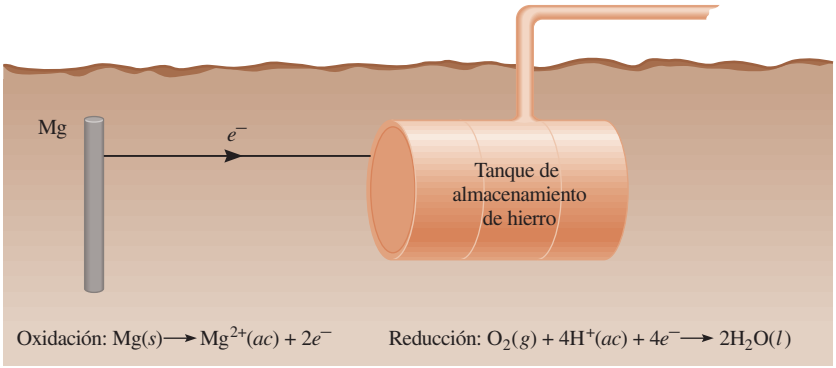


Figura 18.16 *Protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro (cátodo) con magnesio, un metal más electropositivo (ánodo). Dado que en el proceso electroquímico sólo se consume el magnesio, algunas veces se le denomina ánodo de sacrificio.*

evita la corrosión de un clavo de hierro al conectarlo a un trozo de zinc. Sin esta protección, el clavo se oxidaría rápidamente en el agua. La corrosión en las tuberías de hierro subterráneas y de los tanques de almacenamiento puede evitarse, o reducirse bastante, conectándolos a metales como el zinc y el magnesio, ya que éstos se oxidan más fácilmente que el hierro (figura 18.16).

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes metales puede actuar como ánodo de sacrificio para proteger el hierro: Sr, Ni, Pb, Co?

En la sección "Química en acción", de la página 846, se explica que las molestias que ocasionan las amalgamas dentales pueden deberse a un fenómeno electroquímico.

18.8 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la ***electrólisis*** *se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo* que se conoce como ***celda electrolítica***. La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas galvánicas. En esta sección estudiaremos tres ejemplos de electrólisis basados en estos principios; posteriormente, analizaremos los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 18.17*a*) es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^+ y Cl^-, respectivamente. La figura 18.17*b*) es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una "bomba de electrones" que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && 2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l) \\
&\text{Reacción global:} && 2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)
\end{aligned}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

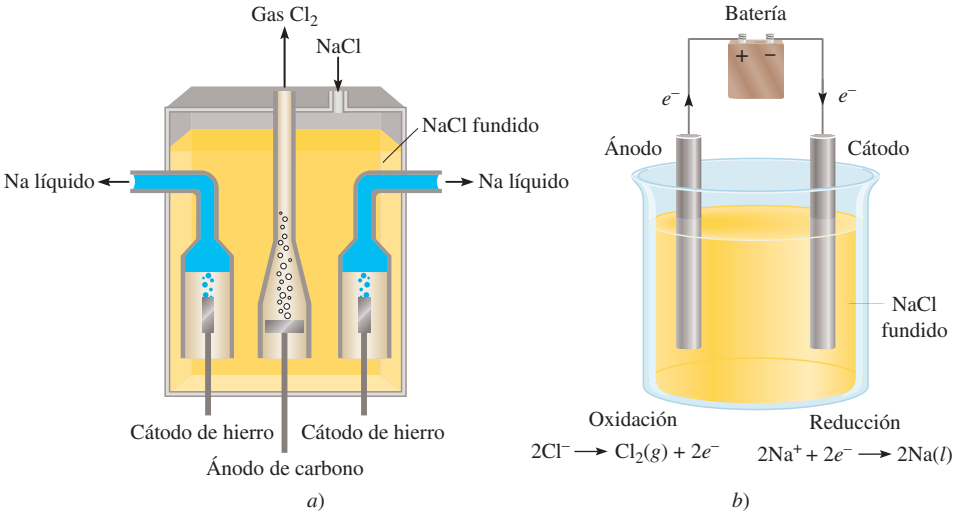


Figura 18.17 *a) Dispositivo práctico denominado celda de Downs para la electrólisis del NaCl fundido (p.f. = 801°C). El sodio metálico formado en los cátodos se encuentra en el estado líquido. Dado que el sodio metálico líquido es más ligero que el NaCl fundido, el sodio flota hacia la superficie, como se muestra, y se recolecta. El gas cloro se forma en el ánodo y se recolecta en la parte superior. b) Diagrama simplificado que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del NaCl fundido. La batería es necesaria para conducir las reacciones no espontáneas.*

Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de gas cloro.

Los cálculos teóricos indican que el valor de E° para el proceso global es de aproximadamente -4 V, lo que significa que este proceso es no espontáneo. Por consiguiente, la batería debe suministrar un *mínimo* de 4 V para que la reacción se lleve a cabo. En la práctica, sin embargo, se necesita un voltaje mayor debido a la ineficiencia del proceso electrolítico y al sobrevoltaje, que será discutido en breve.

Electrólisis del agua

El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C) no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos porque el cambio de energía libre estándar de la reacción es una cantidad positiva grande:

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 474.4 \text{ kJ/mol}$$

Sin embargo, esta reacción se puede inducir en una celda como la que se observa en la figura 18.18. Esta celda electrolítica está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería no sucede nada, porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. (Recuerde que a 25°C, en el agua pura los iones H^+ y OH^- alcanzan solamente una concentración de 1×10^{-7} *M*.) Por otro lado, la reacción se llevará a cabo rápidamente en una disolución de H_2SO_4 0.1 *M* porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad. De inmediato empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos.

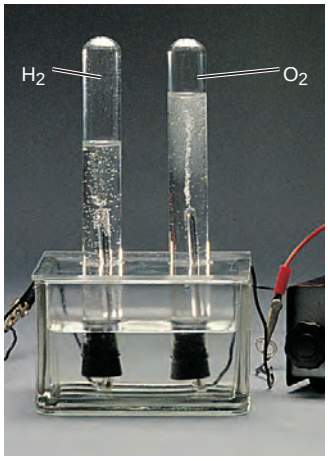


Figura 18.18 *Aparato para la electrólisis del agua a pequeña escala. El volumen del gas hidrógeno generado en el cátodo es el doble del oxígeno gaseoso generado en el ánodo.*

En la figura 18.19 se muestran las reacciones en los electrodos. El proceso que tiene lugar en el ánodo es

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

en tanto que en el cátodo tenemos

$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

La reacción global está dada por

$$\begin{array}{rr} \text{Ánodo (oxidación):} & 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 2[2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)] \\ \hline \text{Reacción global:} & 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

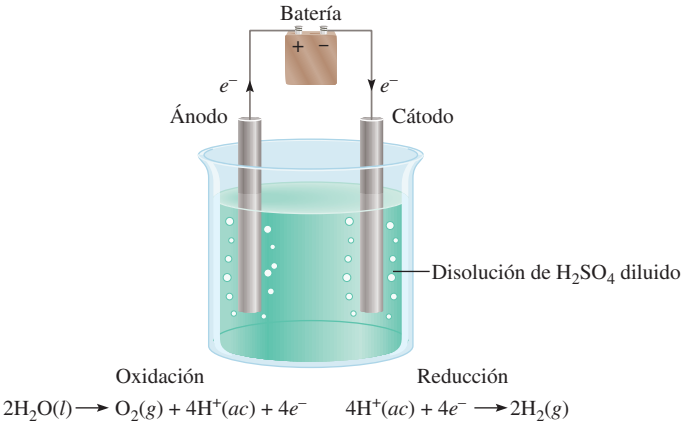


Figura 18.19 *Diagrama que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del agua. Observe que los signos de los electrodos son opuestos a los de una celda galvánica. En una celda galvánica, el ánodo es negativo, debido a que suministra electrones al circuito externo. En una celda galvánica, el ánodo es positivo debido a que la batería extrae sus electrones.*

Revisión de conceptos

¿Cuál es el voltaje mínimo necesario para el proceso electrolítico mostrado arriba?

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio

Éste es el más complicado de los tres ejemplos de electrólisis que se estudian aquí, porque una disolución acuosa de cloruro de sodio contiene varias especies que pueden oxidarse y reducirse. Las reacciones de oxidación que se pueden llevar a cabo en el ánodo son:

$$(1) \quad 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$(2) \quad 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

En la tabla 18.1 encontramos que

$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac) \qquad E^\circ = 1.36\ V$$
$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E^\circ = 1.23\ V$$

Como el Cl_2 se reduce más fácilmente que el O_2, sería más difícil oxidar el Cl^- que el H_2O en el ánodo.

Los potenciales estándar de reducción de las reacciones (1) y (2) no son muy distintos, pero los valores sugieren que el H_2O debería oxidarse más bien en el ánodo. Sin embargo, en la práctica encontramos que el gas liberado en el ánodo es Cl_2, ¡no O_2! Cuando se estudian los procesos electrolíticos, a veces encontramos que el voltaje necesario para que se lleve a cabo una reacción es mucho mayor que lo que indica el potencial de electrodo. *La diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para la electrólisis* se conoce como ***sobrevoltaje***. El sobrevoltaje para formar O_2 es muy grande, así que, en condiciones normales de operación, en lugar de O_2, en realidad se forma el gas Cl_2 en el ánodo.

Las reducciones que pudieran darse en el cátodo son:

$$(3) \quad 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ = 0.00\ V$$
$$(4) \quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \qquad E^\circ = -0.83\ V$$
$$(5) \quad Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ = -2.71\ V$$

La reacción (5) se desecha porque tiene un potencial estándar de reducción muy negativo. La reacción (3) es más favorable que la (4) en condiciones de estado estándar. Sin embargo, a un pH de 7 (el pH de una disolución de NaCl), las dos ecuaciones son igual-

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

mente probables. Por lo general se utiliza la ecuación (4) para describir la reacción en el cátodo, porque la concentración de iones H^+ es muy baja (cerca de 1×10^{-7} *M*) como para que la reacción (3) sea una opción razonable.

Por consiguiente, las reacciones de semicelda en la electrólisis del cloruro de sodio acuoso son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\
&\text{Cátodo (oxidación):} && 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \\
&\text{Reacción global:} && 2H_2O(l) + 2Cl^-(ac) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(ac)
\end{aligned}$$

Como indica la reacción global, la concentración de iones Cl^- disminuye durante la electrólisis y aumenta la de los iones OH^-. Así, además de H_2 y Cl_2, se obtiene NaOH como producto secundario útil al evaporar la disolución acuosa al término de la electrólisis.

Haciendo un análisis del proceso de electrólisis, conviene tener presente lo siguiente: los cationes tienden a reducirse en el cátodo y los aniones son más fáciles de oxidar en el ánodo; además, en una disolución acuosa, el agua misma puede oxidarse o reducirse. El resultado dependerá de la naturaleza de las demás especies presentes.

En el ejemplo 18.8 se describe la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Ejemplo 18.8

Se electroliza una disolución acuosa de Na_2SO_4 con un aparato como el que se ilustra en la figura 18.18. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

El ion SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido débil HSO_4^- ($K_a = 1.3 \times 10^{-2}$). Sin embargo, el grado en que se hidroliza el ion SO_4^{2-} es insignificante. Además, el ion SO_4^{2-} no se oxida en el ánodo.

Estrategia Antes de buscar las reacciones en los electrodos, debemos considerar los siguientes factores: 1) Como el Na_2SO_4 no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na^+ no se reducen en el cátodo, y los iones SO_4^{2-} no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en una disolución acuosa de cloruro de sodio. Por lo tanto, las reacciones de oxidación y reducción implican sólo moléculas de agua.

Solución Las reacciones en los electrodos son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo:} && 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\
&\text{Cátodo:} && 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)
\end{aligned}$$

La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es

$$6H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(ac) + 4OH^-(ac)$$

Si se permite que los iones H^+ y OH^- se mezclen, entonces

$$4H^+(ac) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l)$$

y la reacción global queda

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

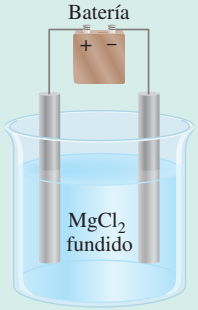
Problema similar: 18.46.

Ejercicio de práctica Se electroliza una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2$. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y el cátodo?

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Revisión de conceptos

Complete la siguiente celda electrolítica identificando los electrodos y mostrando las reacciones de semicelda. Explique por qué los signos del ánodo y el cátodo son opuestos a los de la celda galvánica.



La electrólisis tiene muchas aplicaciones importantes en la industria, sobre todo en la extracción y purificación de metales. Estudiaremos algunas de estas aplicaciones en el capítulo 21.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Originalmente Faraday desarrolló el tratamiento cuantitativo de la electrólisis. Él observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, en la electrólisis de NaCl fundido, la reacción en el cátodo indica que se produce un átomo de Na cuando un ion Na^+ acepta un electrón del electrodo. Para reducir un mol de iones Na^+, debemos suministrar un número de Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones al cátodo. Por otra parte, la estequiometría de la reacción en el ánodo muestra que la oxidación de dos iones Cl^- genera una molécula de cloro. Por lo tanto, 1 mol de Cl_2 formado se debe a la transferencia de 2 moles de electrones provenientes de los iones Cl^- al ánodo. De igual forma, se necesitan 2 moles de electrones para reducir 1 mol de iones Mg^{2+} y 3 moles de electrones para reducir 1 mol de iones Al^{3+}:

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

En un experimento de electrólisis por lo general medimos la corriente (en amperes, A) que pasa a través de una celda electrolítica en cierto tiempo. La relación entre la carga (en coulombs, C) y la corriente es

$$1\ C = 1\ A \times 1\ s$$

es decir, un coulomb es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto del circuito en un segundo cuando la corriente es de 1 ampere.

En la figura 18.20 se muestran los pasos necesarios para calcular la cantidad de sustancias producidas en la electrólisis. A fin de ilustrar este procedimiento, considere el $CaCl_2$ fundido en una celda electrolítica. Suponga que se hace pasar una corriente de 0.452 amperes a través de la celda durante 1.50 horas. ¿Qué cantidad de producto se formará

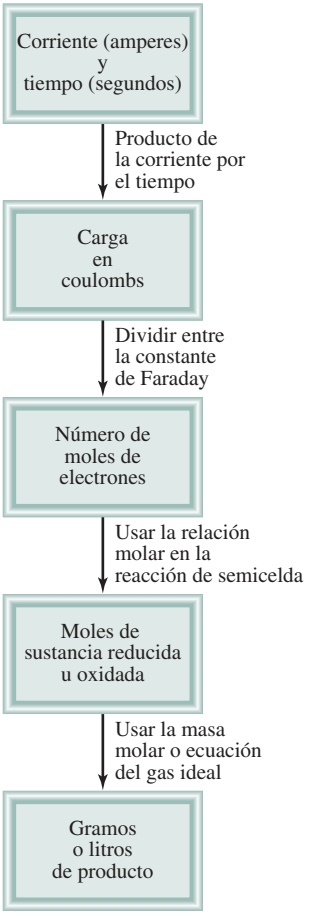


Figura 18.20 *Pasos involucrados en el cálculo de las cantidades de las sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis.*

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

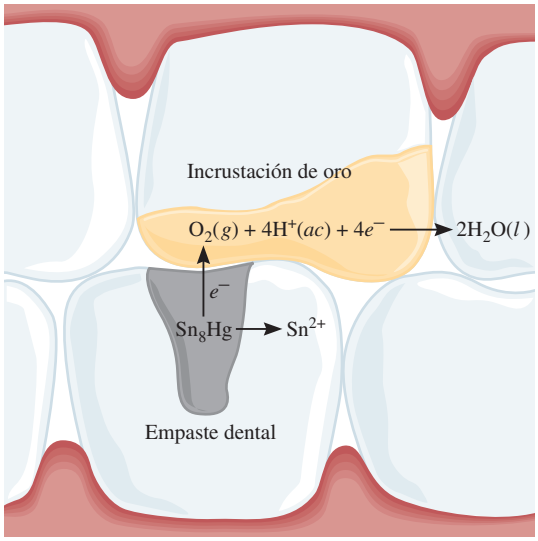
QUÍMICA en Acción

Molestia producida por las amalgamas dentales

En la odontología moderna, el material de uso más común para el empaste de los dientes cariados se conoce como *amalgama dental* [una amalgama es una sustancia constituida por la combinación del mercurio con otro(s) metal(es)]. En realidad, la amalgama dental está compuesta por tres fases sólidas que tienen estequiometrías que corresponden aproximadamente a Ag_2Hg_3, Ag_3Sn y Sn_8Hg. Los potenciales estándar de reducción de estas fases sólidas son: Hg_2^{2+}/Ag_2Hg_3, 0.85 V; Sn^{2+}/Ag_3Sn, −0.05 V, y Sn^{2+}/Sn_8Hg, −0.13 V.

Quienquiera que muerda un pedazo de papel aluminio (como el que se utiliza en la envoltura de dulces) de tal forma que el papel oprima la amalgama dental, probablemente experimentará un dolor agudo momentáneo. En realidad, lo que sucede es que se crea una celda galvánica en la boca con el aluminio ($E^\circ = -1.66$ V) como el ánodo, la amalgama como el cátodo y la saliva como el electrólito. El contacto entre el papel aluminio y la amalgama pone en cortocircuito a la celda, lo que ocasiona que fluya una corriente débil entre los electrodos. Esta corriente estimula el nervio sensible del diente, provocando una sensación desagradable.

Otro tipo de molestia se produce cuando un metal menos electropositivo entra en contacto con un empaste dental. Por ejemplo, si un empaste hace contacto con una incrustación de oro en un diente cercano, el empaste se corroerá. En este caso, el empaste dental actúa como el ánodo y la incrustación como el cátodo. Respecto a los valores de E° para las tres fases, se puede observar que la fase Sn_8Hg es la que se corroerá con más probabilidad. Cuando esto sucede, la liberación de iones Sn(II) en la boca produce un sabor metálico desagradable. La corrosión prolongada finalmente dará por resultado otra visita al dentista para que reemplace el empaste dental.



Corrosión de un empaste dental producida por el contacto con una incrustación de oro.

en el ánodo y en el cátodo? Para resolver problemas de electrólisis de este tipo, primero hay que determinar las especies que se oxidarán en el ánodo y las que se reducirán en el cátodo. En este caso la elección es simple, porque sólo se tienen iones Ca^{2+} y Cl^- en el $CaCl_2$ fundido, de modo que las semirreacciones y la reacción global son:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo (oxidación):} && 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ &\text{Cátodo (reducción):} && Ca^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Ca(l) \\ &\text{Reacción global:} && Ca^{2+}(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow Ca(l) + Cl_2(g) \end{aligned}$$

Las cantidades de calcio metálico y de gas cloro formados dependen del número de electrones que pasan a través de la celda electrolítica, que a su vez depende del producto de la corriente por el tiempo, es decir, de la carga:

$$?\ C = 0.452\ \cancel{A} \times 1.50\ \cancel{h} \times \frac{3\,600\ \cancel{s}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 2.44 \times 10^3\ C$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Como 1 mol de e^- = 96 500 C y se necesitan 2 moles de e^- para reducir 1 mol de iones Ca^{2+}, la masa de Ca metálico formado en el cátodo se calcula como sigue:

$$?\ \text{g Ca} = 2.44 \times 10^3\ \cancel{\text{C}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500\ \cancel{\text{C}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol Ca}}}{2\ \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{40.08\ \text{g Ca}}{1\ \cancel{\text{mol Ca}}} = 0.507\ \text{g Ca}$$

La reacción en el ánodo indica que se produce 1 mol de cloro por dos moles de e^- de electricidad. Así que la masa de gas cloro formado es

$$?\ \text{g Cl}_2 = 2.44 \times 10^3\ \cancel{\text{C}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500\ \cancel{\text{C}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol Cl}_2}}{2\ \cancel{\text{mol } e^-}} \times \frac{70.90\ \text{g Cl}_2}{1\ \cancel{\text{mol Cl}_2}} = 0.896\ \text{g Cl}_2$$

En el ejemplo 18.9 se le aplica este procedimiento a la electrólisis de una disolución acuosa.

Ejemplo 18.9

Se pasa una corriente de 1.26 A a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7.44 horas. Escriba las reacciones de semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.

Estrategia En el transcurso del capítulo (vea la página 842) establecimos que las reacciones de semicelda para este proceso son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && 2[2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)] \\
&\text{Reacción global:} && 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)
\end{aligned}$$

De acuerdo con la figura 18.20, se llevan a cabo los siguientes pasos de conversión para calcular la cantidad de O_2 en moles.

$$\text{corriente} \times \text{tiempo} \rightarrow \text{coulombs} \rightarrow \text{moles de } e^- \rightarrow \text{moles de } O_2$$

Después, mediante la ecuación del gas ideal podemos calcular el volumen de O_2 en litros a TPE. Se puede utilizar un procedimiento similar para H_2.

Solución Primero calculamos el número de coulombs de electricidad que pasan a través de la celda:

$$?\ \text{C} = 1.26\ \cancel{\text{A}} \times 7.44\ \cancel{\text{h}} \times \frac{3\,600\ \cancel{\text{s}}}{1\ \cancel{\text{h}}} \times \frac{1\ \text{C}}{1\ \cancel{\text{A}} \cdot \cancel{\text{s}}} = 3.37 \times 10^4\ \text{C}$$

Después, convertimos el número de coulombs a número de moles de electrones

$$3.37 \times 10^4\ \cancel{\text{C}} \times \frac{1\ \text{mol } e^-}{96\,500\ \cancel{\text{C}}} = 0.349\ \text{mol } e^-$$

En la semirreacción de oxidación podemos ver que 1 mol de $O_2 \cong$ 4 moles de e^-. Por lo tanto, el número de moles de O_2 generados es

$$0.349\ \cancel{\text{mol } e^-} \times \frac{1\ \text{mol } O_2}{4\ \cancel{\text{mol } e^-}} = 0.0873\ \text{mol } O_2$$

El volumen de 0.0873 moles de O_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0.0873\ \text{mol})(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273\ \text{K})}{1\ \text{atm}} = 1.96\ \text{L}$$

(*continúa*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

(*continuación*)

El procedimiento para el hidrógeno es similar. Para simplificar, se combinan los primeros dos pasos para calcular el número de moles de H_2 generado:

$$3.37 \times 10^4 \cancel{C} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } e^-}}{96\,500 \cancel{C}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ } \cancel{\text{mol } e^-}} = 0.175 \text{ mol } H_2$$

El volumen de 0.175 moles de H_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$
$$= \frac{(0.175 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$
$$= 3.92 \text{ L}$$

Verificación Observe que el volumen de H_2 es el doble del volumen de O_2 (vea la figura 18.18), que es lo que se esperaría de acuerdo con la ley de Avogadro (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

Problema similar: 18.51.

Ejercicio de práctica Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene $MgCl_2$ fundido durante 18 horas. Si se obtienen 4.8×10^5 g de Cl_2, ¿cuál es la corriente en amperes?

Revisión de conceptos

En la electrólisis del $CaCl_2$ fundido, una corriente de 1.24 A pasa a través de la celda durante 2 h. ¿Cuál es la masa de Ca producida en el cátodo?

Ecuaciones clave

$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$	(18.1)	Calcula la fem estándar de una celda galvánica.
$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$	(18.2)	Relaciona el cambio de energía libre con la fem de la celda.
$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$	(18.3)	Relaciona el cambio de energía libre estándar con la fem estándar de la celda.
$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$	(18.5)	Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$	(18.6)	Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$	(18.8)	Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.
$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$	(18.9)	Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.

Resumen de conceptos

1. Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion-electrón.
2. Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por lo tanto, son reacciones redox.
3. En una celda galvánica se produce electricidad gracias a una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción ocurren en el ánodo y el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
4. Las dos partes de una celda galvánica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
5. La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos. En el circuito externo,

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda galvánica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

6. La cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones es igual a 96 500 C.
7. Los potenciales estándar de reducción indican la tendencia relativa a proceder de las semirreacciones de reducción, y pueden utilizarse para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre diversas sustancias.
8. La disminución de la energía libre de un sistema en una reacción redox espontánea es igual al trabajo eléctrico realizado por el sistema sobre los alrededores, o $\Delta G = -nFE$.
9. La constante de equilibrio de una reacción redox se puede conocer a partir de la fuerza electromotriz estándar de una celda.
10. La ecuación de Nernst establece la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y los productos en condiciones de estado no estándar.
11. Las baterías, formadas por una o más celdas galvánicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.
12. La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro, es un fenómeno electroquímico.
13. Para inducir una reacción química no espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. La cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

Términos básicos

Ánodo, p. 816
Batería, p. 832
Cátodo, p. 816
Celda de combustible, p. 835
Celda electrolítica, p. 841
Celda galvánica, p. 816
Corrosión, p. 838
Ecuación de Nernst, p. 828
Electrólisis, p. 841
Electroquímica, p. 813
Constante de Faraday (F), p. 824
Fem estándar (E°_{celda}), p. 819
Fuerza electromotriz (fem, E), p. 817
Potencial estándar de reducción, p. 818
Reacción de semicelda, p. 816
Sobrevoltaje, p. 843
Voltaje de la celda, p. 817

Preguntas y problemas

Balanceo de ecuaciones redox

Problemas

18.1 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (en disolución ácida)

b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (en disolución básica)

c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (en disolución básica)

d) $Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (en disolución básica)

e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (en disolución ácida)

18.2 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (en disolución básica)

b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (en disolución básica)

c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$ (en disolución ácida)

d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (en disolución ácida)

Celdas galvánicas y fem estándar

Preguntas de repaso

18.3 Defina los siguientes términos: "ánodo", "cátodo", "voltaje de la celda", "fuerza electromotriz", "potencial estándar de reducción".

18.4 Describa las características fundamentales de una celda galvánica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?

18.5 ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrólito deberá utilizarse en él?

18.6 ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda galvánica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $Al(NO_3)_3$ 1.0 *M* y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de $AgNO_3$ 1.0 *M*.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 18.2?

18.8 Poco después de que una celda de Daniell (vea la figura 18.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?

18.9 Utilice la información de la tabla 2.1 para calcular la constante de Faraday.

18.10 Discuta la espontaneidad de una reacción electroquímica en función de su fem estándar ($E°_{celda}$).

Problemas

18.11 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C. Escriba la ecuación de la reacción de la celda en condiciones de estado estándar.

18.12 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Ag/Ag^{+} y Al/Al^{3+}. Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se lleva a cabo en condiciones de estado estándar.

18.13 Prediga si el Fe^{3+} puede oxidar al ion I^{-} hasta I_2 en condiciones de estado estándar.

18.14 ¿Cuál de los siguientes reactivos es capaz de oxidar el H_2O a $O_2(g)$ en condiciones de estado estándar? $H^{+}(ac)$, $Cl^{-}(ac)$, $Cl_2(g)$, $Cu^{2+}(ac)$, $Pb^{2+}(ac)$, $MnO_4^{-}(ac)$ (en ácido).

18.15 Para las siguientes semirreacciones:

$$MnO_4^{-}(ac) + 8H^{+}(ac) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$$

$$NO_3^{-}(ac) + 4H^{+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

prediga si los iones NO_3^{-} oxidarán el Mn^{2+} a MnO_4^{-} en condiciones de estado estándar.

18.16 Prediga si las siguientes reacciones sucederán espontáneamente en disolución acuosa a 25°C. Suponga que la concentración inicial de todas las especies disueltas es de 1.0 *M*.

a) $Ca(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + Cd(s)$

b) $2Br^{-}(ac) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$

c) $2Ag(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2Ag^{+}(ac) + Ni(s)$

d) $Cu^{+}(ac) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Fe^{2+}(ac)$

18.17 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente oxidante en condiciones de estado estándar? *a*) Br_2 o Au^{3+}, *b*) H_2 o Ag^{+}, *c*) Cd^{2+} o Cr^{3+}, *d*) O_2 en medio ácido u O_2 en medio básico.

18.18 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente reductor en condiciones de estado estándar? *a*) Na o Li, *b*) H_2 o I_2, *c*) Fe^{2+} o Ag, *d*) Br^{-} o Co^{2+}.

18.19 Considere la reacción electroquímica $Sn^{2+} + X \rightarrow Sn + X^{2+}$. Dado que $E°_{celda} = 0.14$ V, ¿cuál es el $E°$ para la semirreacción X^{2+}/X?

18.20 El $E°_{celda}$ para la siguiente celda es 1.54 V a 25°C.

$$U(s)\,|\,U^{3+}(ac)\,||\,Ni^{2+}(ac)\,|\,Ni(s)$$

Calcule el potencial estándar de reducción para la semicelda U^{3+}/U.

Espontaneidad de las reacciones redox

Preguntas de repaso

18.21 Escriba las ecuaciones que relacionan el $\Delta G°$ y la K con la fem estándar de una celda. Defina todos los términos.

18.22 El valor $E°$ de la reacción de una celda es positivo y el de la reacción de otra celda es negativo. ¿La reacción de qué celda formará más productos en equilibrio?

Problemas

18.23 ¿Cuál es la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C?

$$Mg(s) + Zn^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Zn(s)$$

18.24 La constante de equilibrio de la reacción

$$Sr(s) + Mg^{2+}(ac) \rightleftharpoons Sr^{2+}(ac) + Mg(s)$$

es de 2.69×10^{12} a 25°C. Calcule el $E°$ de la celda formada por las semiceldas de Sr/Sr^{2+} y Mg/Mg^{2+}.

18.25 Utilice los potenciales estándar de reducción para encontrar la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 25°C:

a) $Br_2(l) + 2I^{-}(ac) \rightleftharpoons 2Br^{-}(ac) + I_2(s)$

b) $2Ce^{4+}(ac) + 2Cl^{-}(ac) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2Ce^{3+}(ac)$

c) $5Fe^{2+}(ac) + MnO_4^{-}(ac) + 8H^{+}(ac) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l) + 5Fe^{3+}(ac)$

18.26 Calcule el $\Delta G°$ y la K_c de las siguientes reacciones a 25°C:

a) $Mg(s) + Pb^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Pb(s)$

b) $Br_2(l) + 2I^{-}(ac) \rightleftharpoons 2Br^{-}(ac) + I_2(s)$

c) $O_2(g) + 4H^{+}(ac) + 4Fe^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 4Fe^{3+}(ac)$

d) $2Al(s) + 3I_2(s) \rightleftharpoons 2Al^{3+}(ac) + 6I^{-}(ac)$

18.27 ¿Qué reacción espontánea se llevará a cabo en condiciones de estado estándar entre los iones Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+} en disolución acuosa? Calcule el $\Delta G°$ y la K_c de la reacción.

18.28 Dado que $E° = 0.52$ V para la reacción de reducción $Cu^{+}(ac) + e^{-} \rightarrow Cu(s)$, calcule el $E°$, el $\Delta G°$ y la K de la siguiente reacción a 25°C:

$$2Cu^{+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Preguntas de repaso

18.29 Escriba la ecuación de Nernst y explique todos los términos.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.30 Escriba la ecuación de Nernst para los siguientes procesos a cierta temperatura T:

a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$

b) $2Cr(s) + 3Pb^{2+}(ac) \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 3Pb(s)$

Problemas

18.31 ¿Cuál es el potencial de una celda formada por las semiceldas de Zn/Zn^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C, si $[Zn^{2+}] = 0.25\ M$ y $[Cu^{2+}] = 0.15\ M$?

18.32 Calcule el $E°$, el E y el ΔG de las siguientes reacciones de celda:

a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$ $[Mg^{2+}] = 0.045\ M$, $[Sn^{2+}] = 0.035\ M$

b) $3Zn(s) + 2Cr^{3+}(ac) \longrightarrow 3Zn^{2+}(ac) + 2Cr(s)$ $[Cr^{3+}] = 0.010\ M$, $[Zn^{2+}] = 0.0085\ M$

18.33 Calcule el potencial estándar de una celda formada por la semicelda de Zn/Zn^{2+} y el EEH. ¿Cuál será la fem de la celda si $[Zn^{2+}] = 0.45\ M$, $P_{H_2} = 2.0$ atm y $[H^+] = 1.8\ M$?

18.34 ¿Cuál es la fem de una celda formada por las semiceldas de Pb^{2+}/Pb y $Pt/H^+/H_2$ si $[Pb^{2+}] = 0.10\ M$, $[H^+] = 0.050\ M$ y $P_{H_2} = 1.0$ atm?

18.35 Con referencia al esquema de la celda que se muestra en la figura 18.1, calcule la proporción de $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$ con que se produce espontáneamente la siguiente reacción a 25°C:

$$Cu(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Zn(s)$$

18.36 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración:

$$Mg(s)\,|\,Mg^{2+}(0.24\ M)\,\|\,Mg^{2+}(0.53\ M)\,|\,Mg(s)$$

Baterías y celdas de combustible

Preguntas de repaso

18.37 Explique las diferencias entre una celda galvánica primaria (una celda que no es recargable) y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.

18.38 Analice las ventajas y desventajas de las celdas de combustible sobre las plantas de energía convencionales para la producción de electricidad.

Problemas

18.39 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 18.6. *a*) ¿Qué volumen de $H_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm, se necesitaría para que un motor eléctrico funcionara con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h? *b*) ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga comportamiento de gas ideal.

18.40 Calcule la fem estándar de la celda de combustible de propano descrita en la página 838 a 25°C, considerando que el ΔG_f° del propano es de -23.5 kJ/mol.

Corrosión

Preguntas de repaso

18.41 Los utensilios de acero, como las tuercas y los tornillos, suelen recubrirse con una delgada capa de cadmio. Explique qué función tiene esta capa.

18.42 El "hierro galvanizado" es una hoja de acero recubierta con zinc; las latas de "estaño" se fabrican de hojas de acero recubiertas con estaño. Describa qué función tienen estos recubrimientos y la electroquímica de las reacciones de corrosión que suceden cuando un electrólito entra en contacto con la superficie raspada de una hoja de hierro galvanizado o una lata de estaño.

18.43 La plata empañada contiene Ag_2S. Las manchas de los utensilios de plata se pueden remover sumergiéndolos en un recipiente de aluminio que contenga una disolución de un electrólito inerte, tal como el NaCl. Explique el principio electroquímico de este procedimiento. [El potencial estándar de reducción de la reacción de semicelda $Ag_2S(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(ac)$ es de -0.71V.]

18.44 La tendencia del hierro a oxidarse depende del pH de la disolución. Explique esto.

Electrólisis

Preguntas de repaso

18.45 ¿Qué diferencia existe entre una celda galvánica (como la de Daniell) y una celda electrolítica?

18.46 Describa la electrólisis de una disolución acuosa de KNO_3.

Problemas

18.47 La semirreacción en un electrodo es

$$Mg^{2+}\ (\text{fundido}) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$$

Calcule los gramos de magnesio que se formarán al aplicar 1.00 F al electrodo.

18.48 Considere la electrólisis del cloruro de bario fundido, $BaCl_2$. *a*) Escriba las semirreacciones. *b*) ¿Cuántos gramos de bario metálico se generan al pasar 0.50 A durante 30 minutos?

18.49 Considerando únicamente el costo de la electricidad, ¿sería más barato producir una tonelada de sodio o una tonelada de aluminio por electrólisis?

18.50 Si el costo de la electricidad para producir magnesio por electrólisis de cloruro de magnesio fundido es de 155 dólares por tonelada de metal, ¿cuál sería el costo (en dólares) de la electricidad necesaria para producir: *a*) 10.0 toneladas de aluminio, *b*) 30.0 toneladas de sodio, *c*) 50.0 toneladas de calcio?

18.51 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es

$$2H_2O\ (l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Si se recogen 0.076 L de O_2 a 25°C y 755 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que hacerse pasar a través de la disolución?

18.52 ¿Cuántas moles de electrones se necesitan para producir: *a*) 0.84 L de O_2 a exactamente 1 atm y 25°C a partir de una disolución acuosa de H_2SO_4; *b*) 1.50 L de Cl_2 a 750 mmHg a 20°C a partir de NaCl fundido; *c*) 6.0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?

18.53 Calcule qué cantidades de Cu y Br_2 se producen en 1.0 h en unos electrodos inertes en contacto con una disolución de $CuBr_2$ al pasar una corriente de 4.50 A.

18.54 Durante la electrólisis de una disolución acuosa de $AgNO_3$ se depositaron 0.67 g de Ag después de cierto tiempo. *a*) Escriba la semirreacción de la reducción de la Ag^+. *b*) ¿Cuál es la probable semirreacción de oxidación? *c*) Calcule la cantidad de electricidad (en coulombs) utilizada.

18.55 Se pasa una corriente continua a través de $CoSO_4$ fundido hasta que se producen 2.35 g de cobalto metálico. Calcule el número de coulombs de electricidad utilizados.

18.56 Una corriente eléctrica constante fluye durante 3.75 h a través de dos celdas electrolíticas conectadas en serie. Una de ellas contiene una disolución de $AgNO_3$ y la otra una disolución de $CuCl_2$. Durante este tiempo se depositan 2.00 g de plata en la primera celda. *a*) ¿Cuántos gramos de cobre se depositaron en la segunda celda? *b*) ¿Cuál es el flujo de corriente, en amperes?

18.57 ¿Cuál es la velocidad de producción (en kg por hora) de gas cloro en una celda electrolítica que utiliza NaCl acuoso como electrólito y por la cual pasa una corriente de 1.500×10^3 A? La eficiencia del ánodo para la oxidación del Cl^- es de 93.0%.

18.58 El recubrimiento de cromo se aplica por electrólisis a objetos suspendidos en una disolución de dicromato, de acuerdo con la siguiente semirreacción (no balanceada):

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + e^- + H^+(ac) \longrightarrow Cr(s) + H_2O(l)$$

¿Cuánto tiempo (en horas) tomaría aplicar un recubrimiento de cromo de 1.0×10^{-2} mm de espesor a la defensa de un auto, cuya área superficial es de 0.25 m^2, en una celda electrolítica en la que pasa una corriente de 25.0 A? (La densidad del cromo es de 7.19 g/cm^3.)

18.59 Al pasar una corriente de 0.750 A durante 25.0 minutos en una disolución de $CuSO_4$, se depositaron 0.369 g de cobre. Con esta información calcule la masa molar del cobre.

18.60 Mediante el paso de una corriente de 3.00 A durante 304 s, se depositaron 0.300 g de cobre a partir de una disolución de $CuSO_4$. Calcule el valor de la constante de Faraday.

18.61 En cierto experimento de electrólisis se depositaron 1.44 g de Ag en una celda que contenía una disolución acuosa de $AgNO_3$, mientras que en otra celda, conectada en serie con la celda de $AgNO_3$ y que contenía una disolución acuosa de XCl_3, se depositaron 0.120 g de cierto metal X. Calcule la masa molar de X.

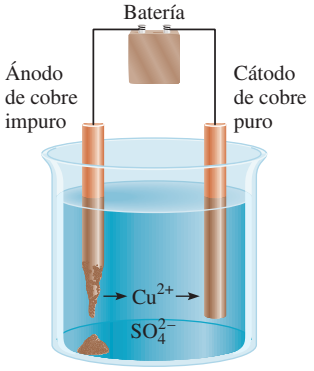
18.62 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es

$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Si se recogen 0.845 L de H_2 a 25°C y 782 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que pasar a través de la disolución?

18.63 Una corriente uniforme de 10.0 A se hace pasar a través de tres celdas electrolíticas durante 10.0 min. Calcule la masa de los metales formados si las disoluciones son $AgNO_3$ 0.10 *M*, $Cu(NO_3)_2$ 0.10 *M* y $Au(NO_3)_3$ 0.10 *M*.

18.64 Por medios industriales, el metal cobre se puede purificar electrolíticamente de acuerdo con el siguiente arreglo. El ánodo es el electrodo de Cu impuro, y el cátodo es el electrodo de Cu puro. Los electrodos están inmersos en una disolución de $CuSO_4$. *a*) Escriba las reacciones de semicelda en los electrodos. *b*) Calcule la masa (en g) del Cu purificado después de pasar una corriente de 20 A durante 10 h. *c*) Explique por qué impurezas como Zn, Fe, Au y Ag no se depositan en los electrodos.



Problemas adicionales

18.65 Una celda de Daniell consiste en un electrodo de zinc en 1.00 L de disolución $ZnSO_4$ 1.00 *M* y un electrodo de Cu en 1.00 L de disolución $CuSO_4$ 1.00 *M* a 25°C. Se toma una corriente uniforme de la celda de 10.0 A. Calcule el E_{celda} después de 1.00 h. Suponga que los volúmenes permanecen constantes.

18.66 Se construye una celda de concentración que tiene electrodos de Cu en dos disoluciones de $CuSO_4$, A y B. A 25°C, las presiones osmóticas de las dos disoluciones son 48.9 atm y 4.89 atm, respectivamente. Calcule el E_{celda} suponiendo que no hay formación de pares iónicos.

18.67 Para cada una de las siguientes reacciones redox, *i*) escriba las semirreacciones; *ii*) escriba la ecuación balanceada para la reacción global; *iii*) determine en qué dirección procederá la reacción de manera espontánea en condiciones de estado estándar:

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

a) $H_2(g) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Ni(s)$

b) $MnO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Cl_2(g)$ (en disolución ácida)

c) $Cr(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Zn(s)$

18.68 La oxidación de 25.0 mL de una disolución de Fe^{2+} consume 26.0 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0250 *M* en un medio ácido. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar del Fe^{2+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

18.69 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La concentración de SO_2 se puede determinar por valoración con una disolución valorada de permanganato, de la siguiente forma:

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se consumen 7.37 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.00800 *M*.

18.70 Una muestra de un mineral de hierro de 0.2792 g se disolvió en un exceso de una disolución ácida diluida. Todo el hierro se convirtió primero en iones Fe(II). Para valorar la disolución se necesitaron 23.30 mL de $KMnO_4$ 0.0194 *M* para la oxidación a iones Fe(III). Calcule el porcentaje en masa de hierro en el mineral.

18.71 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente por valoración con una disolución estándar de permanganato de potasio en medio ácido, de acuerdo con la siguiente ecuación no balanceada:

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + Mn^{2+}$$

a) Balancee esta ecuación. *b*) Si se consumieron 36.44 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2, calcule la molaridad de esta disolución.

18.72 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente en muchas plantas y verduras. *a*) Balancee la siguiente ecuación en disolución ácida:

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

b) Si una muestra de 1.00 g de $H_2C_2O_4$ consume 24.0 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.0100 *M* para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $H_2C_2O_4$ en la muestra?

18.73 Complete la tabla siguiente. Determine en qué casos la reacción de la celda es espontánea o no espontánea, o está en equilibrio.

E	ΔG	Reacción de la celda
> 0		
	> 0	
$= 0$		

18.74 El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Esta propiedad se ha utilizado para medir la cantidad de iones Ca^{2+} en la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución estándar de $KMnO_4$, como se describió en el problema 18.72. En una prueba se encuentra que el oxalato de calcio, aislado de una muestra de 10.0 mL de sangre, consume 24.2 mL de $KMnO_4$ 9.56×10^{-4} *M* en la valoración. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

18.75 Con la siguiente información, calcule el producto de solubilidad del AgBr:

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ = 0.80\ V$$
$$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac) \qquad E^\circ = 0.07\ V$$

18.76 Considere la celda galvánica formada por un EEH y una semicelda que utiliza la semirreacción $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$. *a*) Calcule el potencial estándar de la celda. *b*) ¿Cuál es la reacción espontánea de la celda en condiciones de estado estándar? *c*) Calcule el potencial de la celda cuando el valor de $[H^+]$ en el electrodo de hidrógeno cambia a: *i*) 1.0×10^{-2} *M* y *ii*) 1.0×10^{-5} *M*. Los demás reactivos se mantienen en condiciones de estado estándar. *d*) De acuerdo con el arreglo de esta celda, sugiera un diseño para un potenciómetro.

18.77 Una celda galvánica está formada de un electrodo de plata en contacto con 346 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* y un electrodo de magnesio en contacto con 288 mL de una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 0.100 *M*. *a*) Calcule el *E* de la celda a 25°C. *b*) Se pasa una corriente a través de la celda hasta que se depositan 1.20 g de plata en el electrodo de plata. Calcule el *E* de la celda en esta etapa.

18.78 Explique por qué razón el gas cloro se puede preparar al electrolizar una disolución acuosa de NaCl, en tanto que el gas flúor no se puede preparar por electrólisis de una disolución acuosa de NaF.

18.79 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración a 25°C:

$$Cu(s)\,|\,Cu^{2+}(0.080\ M)\,\|\,Cu^{2+}(1.2\ M)\,|\,Cu(s)$$

18.80 La reacción catódica en la celda de Leclanché está dada por la reacción

$$2MnO_2(s) + Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

Si una celda de Leclanché produce una corriente de 0.0050 A, calcule cuántas horas durará esta corriente si inicialmente hay 4.0 g de MnO_2 en la celda. Suponga que hay un exceso de iones Zn^{2+}.

18.81 Suponga que se le pide verificar experimentalmente las reacciones de los electrodos que se muestran en el ejemplo 18.8. Además del equipo y de la disolución, se le dan dos trozos de papel tornasol, uno azul y otro rojo. Describa los pasos que seguiría en este experimento.

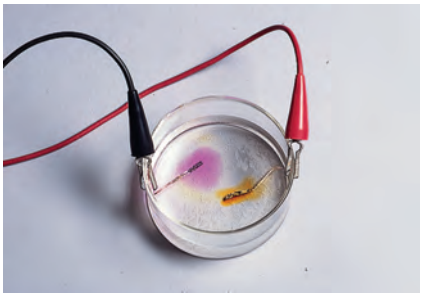
Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.82 Durante varios años no se tenía claro si los iones mercurio(I) existían en disolución como Hg^+ o como Hg_2^{2+}. Para distinguir entre estas dos posibilidades se podría establecer el siguiente sistema:

$$Hg(l)\,|\,\text{disol A}\,\|\,\text{disol B}\,|\,Hg(l)$$

donde la disolución A contiene 0.263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la disolución B contiene 2.63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es de 0.0289 V a 18°C, ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones mercurio(I)?

18.83 Una disolución acuosa de KI, a la cual se añadieron unas gotas de fenolftaleína, se electrolizó con un dispositivo como el que se muestra a continuación:



Describa lo que observaría en el ánodo y en el cátodo. (*Sugerencia:* El yodo molecular es sólo ligeramente soluble en agua, pero en presencia de iones I^-, forma iones I_3^- de color café [vea el problema 12.102].)

18.84 Un trozo de magnesio metálico que pesa 1.56 g se sumerge en 100.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 *M* a 25°C. Calcule los valores de $[Mg^{2+}]$ y $[Ag^+]$ en disolución en el equilibrio. ¿Cuál es la masa de magnesio remanente? El volumen permanece constante.

18.85 Describa un experimento que le permita determinar cuál es el cátodo y cuál es el ánodo en una celda galvánica que utiliza electrodos de cobre y de zinc.

18.86 Una disolución acidificada se electrolizó usando electrodos de cobre. Al pasar una corriente constante de 1.18 A, el ánodo perdió 0.584 g después de 1.52×10^3 s. *a*) ¿Cuál es el gas producido en el cátodo y cuál su volumen a TPE? *b*) Dado que la carga de un electrón es de 1.6022×10^{-19} C, calcule el número de Avogadro. Suponga que el cobre se oxida a iones Cu^{2+}.

18.87 En cierto experimento de electrólisis donde participan iones Al^{3+}, se recuperan 60.2 g de Al cuando se utiliza una corriente de 0.352 A. ¿Cuántos minutos duró la electrólisis?

18.88 Considere la oxidación del amoniaco:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$$

a) Calcule el $\Delta G°$ de la reacción. *b*) Si esta reacción fuera a utilizarse en una celda de combustible, ¿cuál debería ser el potencial estándar de la celda?

18.89 Cuando una disolución acuosa que contiene una sal de oro(III) se electroliza, el oro metálico se deposita en el cátodo, y en el ánodo se genera gas oxígeno. *a*) Si 9.26 g de Au se depositan en el cátodo, calcule el volumen (en litros) que se genera de O_2 a 23°C y 747 mmHg. *b*) ¿Cuál es la corriente que se usa si el proceso electrolítico toma 2.00 h?

18.90 En un experimento de electrólisis un estudiante pasa la misma cantidad de electricidad a través de dos celdas electrolíticas, una de ellas contiene una sal de plata y la otra una sal de oro. Al paso del tiempo, encuentra que se han depositado 2.64 g de Ag y 1.61 g de Au en los cátodos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en la sal de oro?

18.91 A la gente que vive en los países con clima frío, donde abunda la nieve, se les advierte que no calienten sus cocheras en el invierno. ¿En qué base electroquímica se fundamenta esta recomendación?

18.92 Dadas

$$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac) \qquad E° = 0.92\ \text{V}$$
$$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) \qquad E° = 0.85\ \text{V}$$

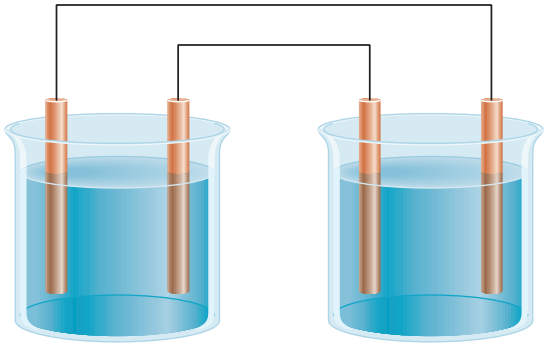
calcule el $\Delta G°$ y la *K* del siguiente proceso a 25°C:

$$Hg_2^{2+}(ac) \longrightarrow Hg^{2+}(ac) + Hg(l)$$

(La reacción anterior es un ejemplo de una *reacción de desproporción*, donde un elemento que está en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo.)

18.93 Se puede construir una celda galvánica con $E°_{celda} = 0.30$ V usando un electrodo Fe en una disolución $Fe(NO_3)_2$ 1.0 *M* y ya sea un electrodo de Sn en una disolución de $Sn(NO_3)_2$ 1.0 *M* o un electrodo de Cr en una disolución de $Cr(NO_3)_3$ 1.0 *M,* a pesar de que Sn^{2+}/Sn y Cr^{3+}/Cr tienen diferentes potenciales estándar de reducción. Explique.

18.94 Aquí se muestra una celda galvánica conectada a una celda electrolítica. Etiquete los electrodos (ánodo y cátodo) y muestre el movimiento de los electrones por los alambres y de los cationes y aniones en disolución. Para simplificar, no se muestra el puente salino para la celda galvánica.



Celda galvánica Celda electrolítica

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.95 El flúor (F_2) se obtiene por electrólisis de fluoruro de hidrógeno líquido (HF) que contiene fluoruro de potasio (KF). *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global del proceso. *b*) ¿Cuál es la razón de agregar KF? *c*) Calcule el volumen de F_2 (en litros) recogido a 24.0°C y 1.2 atm después de electrolizar la disolución durante 15 h con una corriente de 502 A.

18.96 300 mL de una disolución de NaCl se electrolizaron durante 6.00 minutos. Si el pH de la disolución final fue de 12.24, calcule la corriente promedio utilizada.

18.97 El cobre se purifica industrialmente por electrólisis. El cobre impuro actúa como ánodo, mientras que el cátodo es de cobre puro. Los electrodos se sumergen en una disolución de $CuSO_4$. Durante la electrólisis, el cobre del ánodo entra a la disolución como Cu^{2+}, en tanto que los iones Cu^{2+} se reducen en el cátodo. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global para este proceso electrolítico. *b*) Suponga que el ánodo estaba contaminado con Zn y Ag. Explique qué le sucede a estas impurezas durante la electrólisis. *c*) ¿Cuántas horas llevará obtener 1.00 kg de Cu con una corriente de 18.9 A?

18.98 Una disolución acuosa de una sal de platino se electroliza con una corriente de 2.50 A por 2.00 horas. Como resultado, se forman 9.09 g de Pt metálico en el cátodo. Calcule la carga de los iones Pt en esta disolución.

18.99 Considere una celda galvánica que consta de un electrodo de magnesio en contacto con $Mg(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de cadmio que hace contacto con $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M*. Calcule el $E°$ de la celda y dibuje un diagrama en el que se muestren el cátodo, el ánodo y la dirección del flujo de electrones.

18.100 Una corriente de 6.00 A pasa durante 3.40 horas a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido. Si el volumen de O_2 gaseoso generado en el ánodo es de 4.26 L (a TPE), calcule la carga (en coulombs) de un electrón.

18.101 El oro no se disuelve en ácido nítrico ni en ácido clorhídrico concentrados. Sin embargo, sí se disuelve en una mezcla de los dos ácidos (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl en volumen), conocida como *agua regia*. *a*) Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (*Sugerencia:* Entre los productos formados figuran $HAuCl_4$ y NO_2.) *b*) ¿Cuál es la función del HCl?

18.102 Explique por qué las celdas galvánicas que más se utilizan dan voltajes de no más de 1.5 a 2.5 V. ¿Cuáles son las perspectivas para el desarrollo experimental de celdas galvánicas que suministren voltajes de 5 V o más?

18.103 La tabla que sigue muestra los potenciales de varias semirreacciones:

Semirreacciones	$E°(V)$
$A^{2+} + 2e^- \longrightarrow A$	−1.46
$B_2 + 2e^- \longrightarrow 2B^-$	0.33
$C^{3+} + 3e^- \longrightarrow C$	1.13
$D^+ + e^- \longrightarrow D$	−0.87

a) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte y cuál es el agente reductor más fuerte? *b*) ¿Cuál de las sustancias puede oxidar B_2? *c*) ¿Cuál de las sustancias puede reducir B^-? *d*) Escriba la ecuación total para una celda que produzca un voltaje de 2.59 V bajo condiciones de estado estándar.

18.104 Considere una celda de concentración hecha de los siguientes dos compartimientos: Cl_2(0.20 atm)$|Cl^-$ (1.0 *M*) y Cl_2(2.0 atm)$|Cl^-$ (1.0 *M*). Los electrodos inertes son de platino. Trace un diagrama de celda para la celda y calcule la fem de la celda a 25°C.

18.105 Una varilla de plata y un EEH se sumergen en una disolución acuosa saturada de oxalato de plata, $Ag_2C_2O_4$ a 25°C. La diferencia de potencial medido entre la varilla y el EEH es de 0.589 V, con la varilla positiva. Calcule la constante del producto de solubilidad del oxalato de plata.

18.106 El zinc es un metal anfótero; es decir, reacciona con ácidos y con bases. El potencial estándar de reducción es de −1.36 V para la reacción

$$Zn(OH)_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(ac)$$

Calcule la constante de formación (K_f) para la reacción:

$$Zn^{2+}(ac) + 4OH^-(ac) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(ac)$$

18.107 Utilice los datos de la tabla 18.1 para determinar si el peróxido de hidrógeno puede experimentar una reacción de dismutación en un medio ácido: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

18.108 Las magnitudes (pero *no* los signos) de los potenciales estándar de reducción de dos metales X y Y son:

$$Y^{2+} + 2e^- \longrightarrow Y \qquad |E°| = 0.34\ V$$
$$X^{2+} + 2e^- \longrightarrow X \qquad |E°| = 0.25\ V$$

donde la notación $||$ significa que sólo se muestra la magnitud (pero no el signo) del valor de $E°$. Cuando se conectan las semiceldas de X y Y los electrones fluyen desde X hacia Y. Cuando X se conecta a un EEH, los electrones fluyen desde X hacia el EEH. *a*) ¿Los valores de $E°$ de las reacciones de semicelda son positivos o negativos? *b*) ¿Cuál es la fem estándar de una celda formada por X y Y?

18.109 Una celda galvánica se construye de la siguiente manera: una semicelda consta de un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene Sn^{2+} 1.0 *M* y Sn^{4+} 1.0 *M*; la otra semicelda tiene una varilla de talio sumergida en una disolución de Tl^+ 1.0 *M*. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global. *b*) ¿Cuál es la constante de equilibrio a 25°C? *c*) ¿Cuál será el voltaje de la celda si la concentración de Tl^+ se incrementa diez veces? ($E°_{Tl^+/Tl} = -0.34$ V).

18.110 Dado el potencial estándar de reducción del Au^{3+} en la tabla 18.1 y

$$Au^+(ac) + e^- \longrightarrow Au(s) \quad E° = 1.69\ V$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

conteste lo siguiente: *a*) ¿Por qué el oro no se opaca con el aire? *b*) ¿La siguiente reacción de dismutación podrá llevarse a cabo espontáneamente?

$$3Au^{+}(ac) \longrightarrow Au^{3+}(ac) + 2Au(s)$$

c) Prediga la reacción entre el oro y el flúor gaseoso.

18.111 La ingestión de una cantidad muy pequeña de mercurio no se considera peligrosa. ¿Esta aseveración seguiría siendo válida si en el jugo gástrico del estómago hubiera ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico?

18.112 Cuando se valoran 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido), todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. La disolución se trata después con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+}. Por último, a la disolución se le agregan 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones Fe^{2+} a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original.

18.113 Considere la celda de Daniell que se muestra en la figura 18.1. Cuando se observa externamente, el ánodo parece ser negativo y el cátodo positivo (los electrones fluyen del ánodo al cátodo). Sin embargo, en una disolución los aniones se mueven hacia el ánodo, lo cual significa que debe ser positivo para los aniones. Como el ánodo no puede ser al mismo tiempo positivo y negativo, dé una explicación para esta situación aparentemente contradictoria.

18.114 Utilice los datos de la tabla 18.1 para mostrar que la descomposición del H_2O_2 (una reacción de dismutación) es espontánea a 25°C.

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

18.115 Considere dos celdas electrolíticas A y B. La celda A contiene una disolución $CoSO_4$ 0.20 *M* y electrodos de platino. La celda B difiere de la celda A sólo en que se usa cobalto para los electrodos. En ambos casos se pasa una corriente de 0.20 A a través de la celda durante 1.0 h. *a*) Escriba las ecuaciones para las reacciones de semicelda y celda completa para estas celdas. *b*) Calcule (en gramos) los productos que se forman en el ánodo y el cátodo en cada caso.

18.116 Una celda galvánica consiste en un electrodo de Mg en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 1 *M* y otro electrodo de un metal X en una disolución de $X(NO_3)_2$ 1 *M*. A continuación se dan los valores de E°_{celda} para cuatro celdas galvánicas como ésta. En cada caso, identifique cada X a partir de la tabla 18.1. *a*) $E^{\circ}_{celda} = 2.12$ V, *b*) $E^{\circ}_{celda} = 2.24$ V, *c*) $E^{\circ}_{celda} = 1.61$ V, *d*) $E^{\circ}_{celda} = 1.93$ V.

18.117 La concentración de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo que ha dado servicio en un automóvil durante cierto tiempo se ha reducido de 38.0% en masa (densidad = 1.29 g/mL) a 26.0% en masa (1.19 g/mL). Suponga que el volumen del ácido permanece constante en 724 mL. *a*) Calcule la carga total en coulombs suministrada por el acumulador. *b*) ¿Cuánto tiempo (en horas) tomará recargar la batería para tener la concentración original de ácido sulfúrico utilizando una corriente de 22.4 amperes?

18.118 Considere una celda de Daniell que opera en condiciones de estado no estándar. Suponga que la reacción de la celda está multiplicada por 2. ¿Qué efecto tendrá esto en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst? *a*) E, *b*) E°, *c*) Q, *d*) ln Q y *e*) n?

18.119 Se construyó una celda de electrólisis similar a la que se muestra en la figura 18.18, excepto que $MgCl_2(ac)$ 0.1 *M* se usó como disolución de electrólito. Con base en estas condiciones, se formó un gas claro en un electrodo y un gas verde muy pálido en el otro electrodo en volúmenes aproximadamente iguales. *a*) ¿Qué gases se forman en estos electrodos? *b*) Escriba las semirreacciones balanceadas para cada electrodo. Informe acerca de cualquier desviación de los resultados esperados normalmente.

18.120 ¿El F_2 se podrá convertir en un agente oxidante más fuerte si se incrementa la concentración de H^+? Explique su respuesta.

18.121 El interés por los autos eléctricos ha aumentado notablemente. Enumere algunas ventajas y desventajas de los autos eléctricos en comparación con los automóviles de motor de combustión interna.

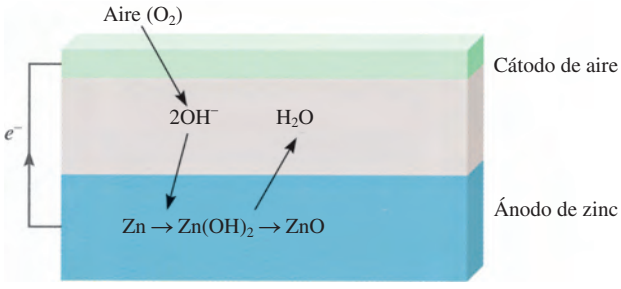
18.122 Calcule la presión de H_2 (en atm) necesaria para mantener el equilibrio en la siguiente reacción a 25°C:

$$Pb(s) + 2H^{+}(ac) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$$

dado que $[Pb^{2+}] = 0.035$ *M* y la disolución se mantiene a un pH de 1.60.

18.123 Un trozo de una cinta de magnesio y un alambre de cobre se sumergen parcialmente en una disolución de HCl 0.1 *M* contenida en un vaso. Los metales se conectan externamente con otra pieza de alambre metálico. En las superficies de Cu y Mg se aprecian las burbujas que se desprenden. *a*) Escriba las ecuaciones que representan las reacciones que se llevan a cabo en los metales. *b*) ¿Qué evidencia visual buscaría para demostrar que el Cu no se oxida a Cu^{2+}? *c*) En alguna etapa se le añade una disolución de NaOH al vaso para neutralizar el HCl. Si se añade más NaOH, se forma un precipitado blanco. ¿De qué es el precipitado?

18.124 La batería de zinc y aire promete mucho para los automóviles eléctricos debido a que es ligera y recargable:

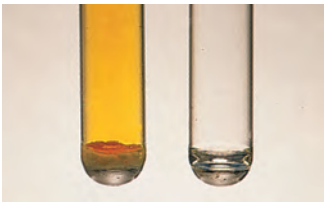


La transformación neta es $Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$. *a*) Escriba las semirreacciones en los electrodos de zinc y

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

aire y calcule la fem estándar de la batería a 25°C. *b*) Calcule la fem en condiciones reales de operación, cuando la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm. *c*) ¿Cuál es la densidad de energía (medida como la energía en kilojoules que puede obtenerse a partir de un kilogramo de metal) del electrodo de zinc? *d*) Si se debe extraer una corriente de 2.1×10^5 A de la batería de zinc y aire, ¿qué volumen de aire (en litros) habría que suministrar a la batería por segundo? Suponga que la temperatura es de 25°C y que la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm.

18.125 Calcule el $E°$ de las reacciones de mercurio con: *a*) HCl 1 *M* y *b*) HNO_3 1 *M*. ¿Qué ácido oxidará el Hg a Hg_2^{2+} en condiciones de estado estándar? ¿Puede identificar cuál de los tubos de ensayo que se muestran enseguida contiene HNO_3 y Hg, y cuál contiene HCl y Hg?



18.126 Dado que todos los metales alcalinos reaccionan con agua, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de estos metales como en el caso, por ejemplo, del zinc. Un método indirecto es considerar la siguiente reacción hipotética

$$Li^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Li(s) + H^+(ac)$$

Empleando la ecuación adecuada presentada en este capítulo y los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule el $E°$ de la reacción $Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$ a 298 K. Compare su resultado con el de la tabla 18.1. (Busque la constante de Faraday al final de este libro.)

18.127 Una celda galvánica que utiliza semiceldas de Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} opera en condiciones de estado estándar a 25°C, y cada compartimiento tiene un volumen de 218 mL. La celda produce 0.22 A por 31.6 h. *a*) ¿Cuántos gramos de Cu se depositan? *b*) ¿Cuál es la $[Cu^{2+}]$ remanente?

18.128 Dados los siguientes potenciales estándar de reducción, calcule el producto iónico K_w para el agua a 25°C:

$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0.00\ V$$
$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \qquad E° = -0.83\ V$$

18.129 Compare las ventajas y desventajas de una celda de combustible, como la celda de combustible de oxígeno e hidrógeno y una estación alimentada por carbón para generar electricidad.

18.130 Las baterías de plomo se clasifican según el parámetro amperios-hora, esto es, el número de amperios que pueden suministrar en una hora. *a*) Demuestre que 1 A · h = 3 600 C. *b*) Los ánodos de plomo de cierto acumulador de plomo tienen una masa total de 406 g. Calcule la capacidad teórica máxima del acumulador en amperios-hora. Explique por qué en la práctica no se obtiene tanta energía del acumulador. (*Sugerencia:* Suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción electroquímica y consulte las reacciones de electrodo en la página 835.) *c*) Calcule el $E°_{celda}$ y el $\Delta G°$ del acumulador.

18.131 Utilice las ecuaciones (17.10) y (18.3) para calcular los valores de la fem de la celda de Daniell a 25 y 80°C. Comente sus resultados. ¿Qué suposiciones se utilizan en la derivación? (*Sugerencia:* Necesitará los datos termodinámicos del apéndice 3.)

18.132 Una compañía constructora está instalando una alcantarilla de hierro (un tubo cilíndrico grande) con una longitud de 40.0 m y un radio de 0.900 m. Para evitar la corrosión, la alcantarilla debe galvanizarse. Este proceso se lleva a cabo pasando una hoja de hierro de las dimensiones adecuadas a través de una celda electrolítica con iones Zn^{2+} haciendo uso de grafito como el ánodo y la hoja de hierro como el cátodo. Si el voltaje es de 3.26 V, ¿cuál es el costo de la electricidad por depositar una capa de 0.200 mm de espesor si la eficiencia del proceso es de 95%? La tarifa de electricidad es de $0.12 por kilowatt hora (kWh), donde 1 W = 1 J/s y la densidad del Zn es de 7.14 g/cm^3.

18.133 9.00×10^2 mL de MgI_2 0.200 *M* se electrolizó. Como resultado, se generó gas hidrógeno en el cátodo y se formó yodo en el ánodo. El volumen de hidrógeno colectado a 26°C y 779 mmHg fue de 1.22×10^3 mL. *a*) Calcule la carga en coulombs consumida en el proceso. *b*) ¿Cuánto tiempo (en minutos) duró la electrólisis si se usó una corriente de 7.55 A? *c*) En el proceso se formó un precipitado blanco, ¿qué era y cuál fue su masa en gramos? Suponga que el volumen de la disolución era constante.

18.134 Con base en los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E°_1 = -0.44\ V$$
$$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E°_2 = 0.77\ V$$

calcule el potencial estándar de reducción para la semirreacción

$$Fe^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E°_3 = ?$$

18.135 Se construye una celda galvánica al sumergir un trozo de alambre de cobre en 25.0 mL de una disolución de $CuSO_4$ 0.20 *M* y una tira de zinc en 25.0 mL de una disolución de $ZnSO_4$ 0.20 *M*. *a*) Calcule la fem de la celda a 25°C y prediga lo que sucedería si se agrega un poco de disolución concentrada de NH_3 a: *i*) la disolución de $CuSO_4$ y *ii*) la disolución de $ZnSO_4$. Suponga que el volumen en cada compartimiento se mantiene en 25.0 mL. *b*) En otro experimento se añadieron 25.0 mL de NH_3 3.00 *M* a la disolución de $CuSO_4$. Si la fem de la celda es de 0.68 V, calcule la constante de formación (K_f) del $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

18.136 Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 298 K:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

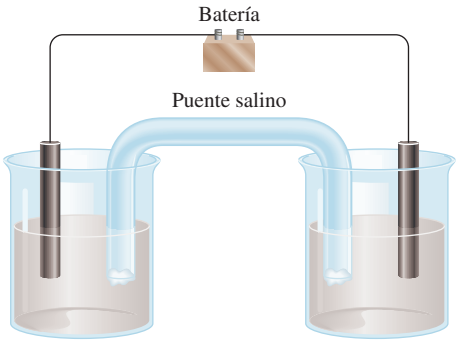
18.137 Para eliminar la empañadura (Ag_2S) de una cuchara de plata, un estudiante realizó lo siguiente: primero, colocó la cuchara en una cacerola grande con agua cubriéndola por completo. Luego, agregó unas cucharadas de bicarbonato de sodio (polvo para hornear), que se disolvió con facilidad. Por último, colocó un pedazo de papel de aluminio en el fondo de la cacerola en contacto con la cuchara y después calentó la disolución a aproximadamente 80°C. Después de pocos minutos, sacó la cuchara y la enjuagó con agua fría. La empañadura desapareció y la cuchara recuperó su apariencia brillante. *a*) Describa con ecuaciones la base electroquímica del procedimiento. *b*) Agregar NaCl en lugar de $NaHCO_3$ también hubiera funcionado, debido a que ambos compuestos son electrólitos fuertes. ¿Cuál es la ventaja adicional de haber utilizado $NaHCO_3$? (*Sugerencia:* Considere el pH de la disolución.) *c*) ¿Cuál fue el propósito de haber calentado la disolución? *d*) Algunos limpiadores comerciales contienen un líquido (o pasta) que es una disolución de HCl diluido. Al frotar la cuchara con el fluido también se elimina la empañadura. Mencione dos desventajas de utilizar este procedimiento en comparación con el que se describió anteriormente.

18.138 Gracias a la acción de la bacteria *Nitrobacter agilis*, el ion nitrito (NO_2^-) en el suelo se oxida para formar ion nitrato (NO_3^-) en presencia de oxígeno. Las semirreacciones de la reducción son:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O \quad E^\circ = 0.42\ V$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E^\circ = 1.23\ V$$

Calcule el rendimiento de síntesis de ATP por mol de nitrito oxidado. (*Sugerencia:* Vea la sección 17.7.)

18.139 El diagrama muestra una celda electrolítica que consiste en un electrodo de Co en una disolución de $Co(NO_3)_2$ 2.0 *M* y un electrodo de Mg en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 2.0 *M*. *a*) Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo y muestre las reacciones de semicelda. También marque los signos (+ o −) en las terminales de la batería. *b*) ¿Cuál es el voltaje mínimo para activar la reacción? *c*) Después de pasar 10.0 A durante 2.00 h, la batería se reemplaza por un voltímetro y la celda electrolítica se convierte en una celda galvánica. Calcule E_{celda}. Suponga que los volúmenes permanecen constantes en 1.00 L para cada compartimiento.



18.140 El flúor es un gas altamente reactivo que ataca al agua para formar HF y otros productos. Siga el procedimiento del problema 18.126 para mostrar cómo puede determinar indirectamente el potencial de reducción estándar para el flúor como se muestra en la tabla 18.1.

18.141 Muestre un esquema de una celda galvánica de concentración. Cada compartimiento consiste en un electrodo de Co en una disolución de $Co(NO_3)_2$. Las concentraciones en los compartimientos son 2.0 *M* y 0.10 *M*, respectivamente. Determine cuál compartimiento es el cátodo y cuál el ánodo. Muestre la dirección del flujo de electrones. *a*) Calcule la E_{celda} a 25°C. *b*) ¿Cuáles son las concentraciones en los compartimientos cuando la E_{celda} cae a 0.020 V? Suponga que los volúmenes permanecen constantes en 1.00 L para cada compartimiento.

Interpretación, modelación y estimación

18.142 La fem de las celdas galvánicas varía con la temperatura (aumenta o disminuye). Comenzando con la ecuación (18.3), deduzca una ecuación que exprese E°_{celda} en términos de ΔH° y ΔS°. Prediga si E°_{celda} aumentará o disminuirá si aumenta la temperatura de una celda Daniell. Suponga que tanto ΔH° como ΔS° son independientes de la temperatura.

18.143 Una celda de concentración deja de operar cuando las concentraciones de los dos compartimientos de la celda son iguales. En esta etapa, ¿es posible generar una fem de la celda ajustando otro parámetro sin cambiar la concentración? Explique.

18.144 Se ha sugerido que un automóvil se puede hacer funcionar mediante hidrógeno generado al hacer reaccionar latas de refresco de aluminio con una disolución de lejía (hidróxido de sodio), de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2Al(s) + 2OH^-(ac) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2\ Al(OH)_4^-(ac) + 3H_2(g)$$

¿Cuántas latas de aluminio se necesitarían para generar la misma cantidad de energía química que la contenida en un tanque de gasolina? Lea "Química en acción" sobre reciclaje de aluminio en el capítulo 21 (p. 952), y

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

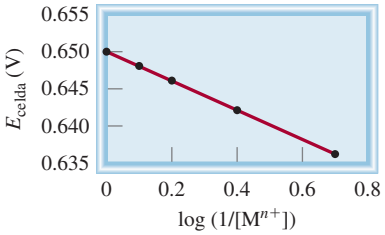
comente sobre el costo y el impacto ambiental de dar energía a un automóvil con latas de aluminio.

18.145 Estime cuánto tardaría platear una cuchara cafetera a partir de una disolución de $AgNO_3$, suponiendo una corriente constante de 2 A.

18.146 Se midió el potencial de una celda basada en el electrodo estándar de hidrógeno y la semirreacción

$$M^{n+}(ac) + ne^- \longrightarrow M(s)$$

a varias concentraciones de $M^{n+}(ac)$, y se obtuvo la siguiente tabla. ¿Cuál es el valor de n en la semirreacción?



Respuestas a los ejercicios de práctica

18.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.
18.2 No. **18.3** 0.34 V. **18.4** 1×10^{-42}.
18.5 $\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^2$ kJ/mol. **18.6** Sí, $E = +0.01$ V.
18.7 0.38 V. **18.8** Ánodo, O_2; cátodo, H_2.
18.9 2.0×10^4 A.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Agua sucia*

El vendedor fue elocuente y firme.

—¿Se ha dado cuenta de lo que hay en el agua que está bebiendo? —le preguntó a Tom.

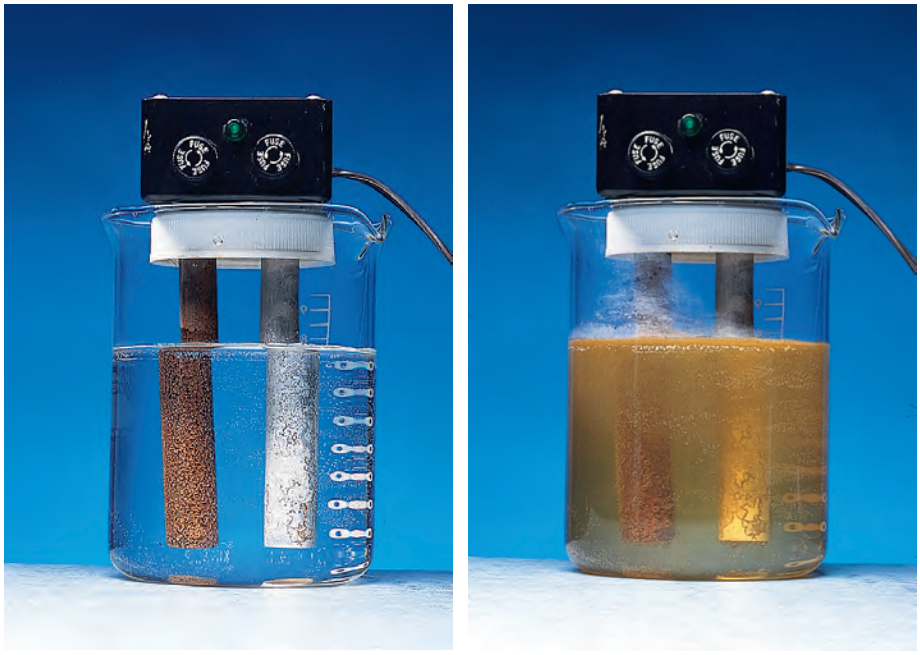
Antes de que Tom respondiera, continuó: —Déjeme mostrarle—. Primero llenó un vaso con agua del grifo de la cocina, luego armó un artefacto eléctrico que tenía un par de puntas de prueba y una bombilla, parecido a un aparato para medir conductividad. Sumergió las puntas de prueba en el agua y de inmediato se encendió la bombilla. Enseguida, el vendedor tomó otro vaso y vertió un poco de agua de un frasco en el que se leía "agua destilada". Esta vez la bombilla no se encendió al sumergir las puntas de prueba.

—Muy bien, ¿podría explicar la diferencia? —preguntó el vendedor con una sonrisa de triunfo.

—Por supuesto —dijo Tom, recordando un experimento que había realizado en la escuela hacía mucho tiempo, y contestó—: los minerales que hay en el agua del grifo provocaron . . .

—¡Correcto! —lo interrumpió el vendedor—, pero no estoy seguro de que haya notado lo dañina que se ha vuelto el agua que toma la gente en este país; y enseguida le entregó a Tom un folleto titulado *El milagro del agua destilada* y le dijo: —lea la sección que dice "Los depósitos minerales pueden causar problemas cardiacos".

* Adaptado con autorización del ensayo "Tainted Water", por Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, febrero de 1988, p. 13. Derechos reservados 1988. American Chemical Society.



Precipitador con sus electrodos inmersos en agua del grifo. (Izquierda) antes de haber comenzado la electrólisis. (Derecha) 15 minutos después de haber comenzado la electrólisis.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

—El agua del grifo puede verse limpia, aunque sabemos que contiene minerales disueltos. Lo que mucha gente no sabe es que también contiene otras sustancias invisibles nocivas para la salud. Déjeme mostrarle—. El vendedor procedió a hacer otra demostración. Esta vez, fabricó un artefacto al que llamó "precipitador" y que tenía dos grandes electrodos adheridos a una caja negra. —Vea lo que hay en nuestra agua potable—, dijo mientras llenaba otro vaso grande con agua del grifo. El agua parecía limpia y pura. El vendedor conectó el precipitador a la toma de ac (corriente alterna). En pocos segundos comenzaron a formarse burbujas en los dos electrodos y el agua tomó un color amarillento. En unos minutos, la superficie se cubrió con una nata café y, a los 15 minutos, el vaso de agua se había llenado con un precipitado café negruzco. Cuando repitió el experimento con agua destilada no pasó nada.

Tom estaba perplejo. —¿Quiere decir que todo este lodo viene del agua que bebo? —¿De dónde más?, —contestó radiante el vendedor—. Lo que el precipitador hizo fue sacar a relucir los metales pesados y otras sustancias indeseables. Pero no se preocupe, este problema tiene remedio; mi compañía fabrica un destilador que convierte el agua del grifo en agua destilada, que es la única agua segura que se puede tomar. Por un costo de $600, con este destilador usted va a producir agua destilada por unos cuantos centavos, en vez de pagar 80 centavos por un galón de agua del supermercado.

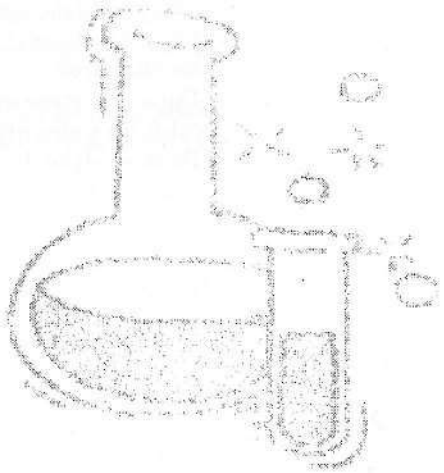
Tom estaba tentado, pero decidió esperar. Después de todo, $600 era pagar mucho por un aparato que sólo vio funcionar una vez. Antes de hacer la inversión, decidió preguntarle a su amiga Sara, la maestra de química de la escuela secundaria del vecindario. El vendedor dejó el precipitador para que Tom hiciera más pruebas y prometió regresar a los pocos días.

Indicios químicos

1. Cuando Sara examinó el precipitador, concluyó que se trataba de un dispositivo electrolítico con algo parecido a un electrodo de aluminio y un electrodo de hierro. Como la electrólisis no puede llevarse a cabo con ac (¿por qué no?), el precipitador debería tener un rectificador, un dispositivo que transforma la ac en dc (corriente directa). ¿Por qué el agua se calienta tan rápido durante la electrólisis?
2. A partir de la aparición del color café de los productos de la electrólisis, deduzca qué metal estaría actuando como cátodo y cuál como ánodo.
3. Escriba todas las posibles reacciones que suceden en el ánodo y en el cátodo. Explique por qué podría llevarse a cabo más de un tipo de reacción en un electrodo.
4. Al analizar la disolución, Sara detectó aluminio. Sugiera una posible estructura para el ion que contiene a este metal. ¿Qué propiedad del aluminio hace que se disuelva en la disolución?
5. Sugiera dos pruebas que confirmen la conclusión de Sara, esto es, que el precipitado se formó a partir de los electrodos y no del agua del grifo.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

10 LOS CAMBIOS QUÍMICOS



1. **INTRODUCCIÓN**
2. **ECUACIONES Y REACCIONES**
   - Ecuaciones químicas
   - Reacciones químicas
3. **CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS**
   - El reactivo limitante
   - Pureza de los reactivos
   - Rendimiento de una reacción
4. **REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS**

1_INTRODUCCIÓN

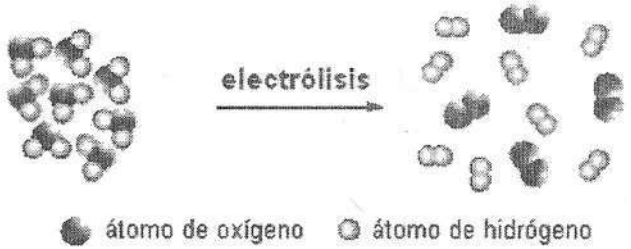
En este capítulo estudiaremos las transformaciones químicas que se producen en la materia y explicaremos los cálculos relacionados.

El crecimiento de las plantas, la fermentación de la leche, las modificaciones que se producen en los alimentos que consumimos, son ejemplos de cambios químicos producidos por organismos vivos. Cada vez que encendemos una vela, quemamos carbón, madera, aceite o cualquier combustible al aire, se produce una transformación química denominada combustión. Los productos de la combustión (dióxido de carbono y agua) son sustancias que no tienen semejanza alguna con las que les dieron origen.

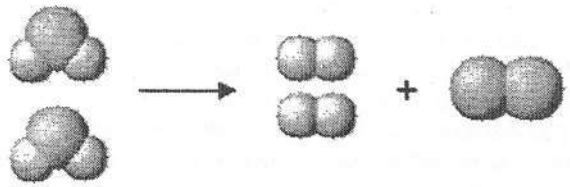
Todos los procesos descriptos, conocidos como reacciones químicas, tienen las siguientes características:

- Las sustancias presentes inicialmente, denominadas reactivos, se transforman durante la reacción dando origen a otras sustancias llamadas productos.
- Las propiedades de estos productos de la reacción son distintas a las de los reactivos que los originaron.
- Durante el transcurso de una reacción química, se libera o absorbe energía en forma de calor, luz o electricidad.
- Desde el punto de vista submicroscópico, las reacciones químicas consisten en un reordenamiento de átomos como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces químicos.

Por ejemplo, en la descomposición del agua mediante la electrólisis, se produce hidrógeno y oxígeno gaseosos. Este proceso podemos estudiarlo a nivel molecular considerando un esquema de partículas. A la izquierda se representan ocho moléculas de agua que se someten al proceso de electrólisis.



A la derecha se hallan los productos de la reacción, que son cuatro moléculas de oxígeno (O_2) y ocho de hidrógeno (H_2). Por cada molécula de O_2 que se produce se forman dos de H_2. El proceso implica la ruptura de las uniones O–H de las moléculas de agua y la formación de los enlaces O–O correspondientes a las moléculas de oxígeno y H–H a las de hidrógeno. Como dos moléculas de agua dan origen a dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno, la reacción de descomposición del agua podemos representarla a nivel molecular, de la siguiente manera:



2 moléculas de H_2O 2 moléculas de H_2 1 molécula de O_2

2_ECUACIONES Y REACCIONES

Ecuaciones químicas

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas, que son expresiones que indican la naturaleza y cantidad de los reactivos y de los productos que intervienen en la reacción, y tienen las siguientes características:

- *Las fórmulas de los reactivos se escriben a la izquierda de la ecuación y las de los productos a la derecha, separadas por una flecha que indica hacia dónde evoluciona la reacción.*

REACTIVOS ⟶ PRODUCTOS

Por ejemplo, la reacción de combustión del gas metano (CH_4) con el oxígeno del aire, que se produce cada vez que encendemos la hornalla de la cocina, forma como productos dióxido de carbono y agua gaseosos. Este proceso puede representarse por la ecuación:

$$\underset{\text{metano}}{CH_4} + \underset{\text{oxígeno}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{dióxido de carbono}}{CO_2} + \underset{\text{agua}}{H_2O}$$

(reactivos) (productos)

- *Las ecuaciones químicas deben cumplir con la ley de conservación de la masa (Ley de Lavoisier). Es decir, la masa total de las sustancias reaccionantes debe ser igual que la masa total de los productos de la reacción.*

Como las sustancias están formadas por átomos, el número de átomos de cada elemento debe ser el mismo en ambos miembros de la ecuación. Para ello, es necesario colocar un coeficiente adecuado delante de cada sustancia, como indicamos a continuación:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

En esta ecuación podemos observar que hay el mismo número de átomos de cada elemento en ambos miembros: uno de C, cuatro de H y cuatro de O.
Debido a que la masa total se conserva, la masa de metano más la de oxígeno consumidos debe ser igual a la masa total de dióxido de carbono y agua. En efecto, utilizando las masas molares de cada sustancia tenemos:

masa total de reactivos = 16 g + 2 x 32 g = 80 g
masa total de productos = 44 g + 2 x 18 g = 80 g

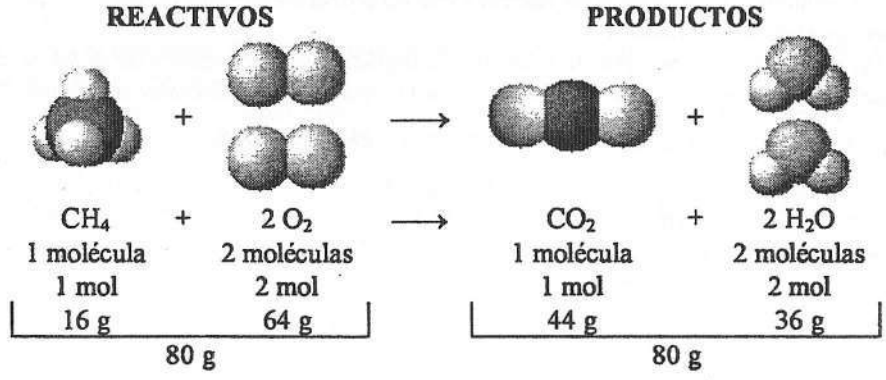
$M(CH_4) = 16$ g/mol
$M(O_2) = 32$ g/mol
$M(CO_2) = 44$ g/mol
$M(H_2O) = 18$ g/mol

Una ecuación química en la que el número de átomos de cada elemento es el mismo en ambos miembros, decimos que es una **ecuación balanceada o igualada**. Los coeficientes de la ecuación balanceada, son números que relacionan las cantidades de las sustancias que intervienen en la reacción y se denominan **coeficientes estequiométricos**.

Como el número de partículas de una sustancia y los moles de partículas son directamente proporcionales, los coeficientes estequiométricos indican tanto el número de partículas como los moles de cada sustancia. La ecuación de nuestro ejemplo nos indica que:

- una molécula de metano reacciona con dos moléculas de oxígeno, para formar una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de agua.
- un mol de moléculas de metano reacciona con dos moles de moléculas de oxígeno, para formar un mol de moléculas de dióxido de carbono y dos moles de moléculas de agua.

En el esquema siguiente se resume lo expuesto en esta sección:



Una ecuación química suministra además información acerca de las condiciones en que se realiza la reacción. Por ejemplo, los estados de agregación de las sustancias que intervienen en la reacción se escriben entre paréntesis. Así, (s) para los sólidos, (l) para los líquidos, (g) para los gases y (aq) para las sustancias que están en solución acuosa. Por ejemplo:

$$4\ HNO_3\ (aq) + Cu\ (s) \longrightarrow Cu\ (NO_3)_2\ (aq) + 2\ H_2O\ (l) + 2\ NO_2\ (g)$$

Balanceo de ecuaciones químicas

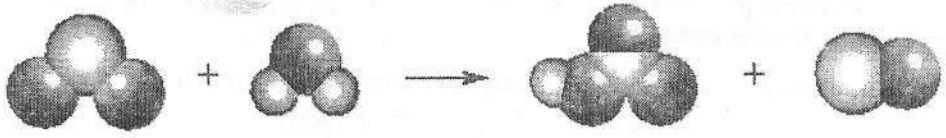
Para balancear o igualar una ecuación química debemos determinar los coeficientes de los reactivos y de los productos de manera que el número de átomos de cada elemento sea el mismo en ambos miembros de la ecuación. Existen varios métodos para igualar ecuaciones químicas. En esta sección nos limitaremos a igualar las ecuaciones mediante el método de comparación del número de átomos de cada elemento en ambos miembros de la ecuación, conocido como método de inspección o de tanteo.

Ejemplo 10.1

El ácido nítrico (HNO_3), que es uno de los ácidos presentes en la lluvia ácida, se produce por la reacción representada por:

$$NO_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow HNO_3\,(aq) + NO\,(g)$$

Para balancear esta ecuación, comencemos por contar el número de átomos de cada elemento en cada uno de los miembros.



	NO_2	+	H_2O	⟶	HNO_3	+	NO
	1 N 2 O		2 H 1 O		1 H 1 N 3 O		1 N 1 O
total:	1 N 2 H 3 O				2 N 1 H 4 O		

A la izquierda hay un átomo de N, dos de H y tres de O, mientras que a la derecha hay dos átomos de N, uno de H y cuatro de O.

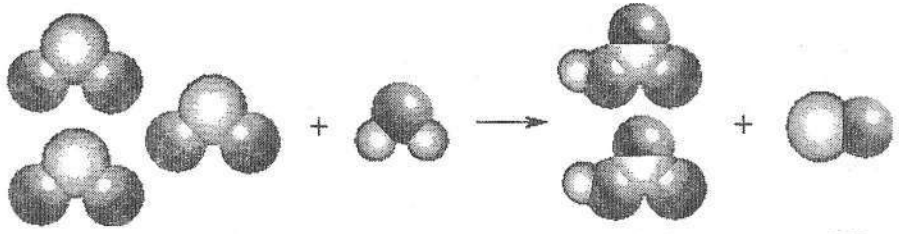
Para balancear esta ecuación debemos igualar el número de átomos de cada elemento en ambos miembros. Es conveniente hacerlo de a un elemento por vez, comenzando por aquel que aparece en una única sustancia en cada miembro de la ecuación. En efecto, el H sólo aparece en el H_2O y en el HNO_3. Como hay dos átomos de H en el H_2O debemos colocar un 2 delante del HNO_3.

$$NO_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,HNO_3\,(aq) + NO\,(g)$$

De esta forma hemos igualado el número de átomos de hidrógeno. Como ahora tenemos 3 átomos de nitrógeno a la derecha, debemos colocar un 3 delante del NO_2 a la izquierda para igualar los átomos de N.

$$3\,NO_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,HNO_3\,(aq) + NO\,(g)$$

Según nuestro modelo es:



	$3\,NO_2$	+	H_2O		$2\,HNO_3$	+	NO
	3 N 7 O		2 H		3 N 7 O		2 H

Si ahora contamos los átomos de oxígeno vemos que hay siete en cada miembro. La ecuación está balanceada y nos indica que tres moléculas de dióxido de nitrógeno se combinan con una de agua para formar dos moléculas de ácido nítrico y una de monóxido de nitrógeno. Desde el punto de vista cuantitativo podemos decir que tres moles de moléculas de dióxido de nitrógeno reaccionan con un mol de moléculas de agua para formar dos moles de moléculas de ácido nítrico y uno de monóxido de nitrógeno.

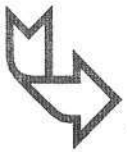
Es importante señalar que si bien una ecuación química puede balancearse utilizando coeficientes fraccionarios, por comodidad lo más frecuente es hacerlo usando la menor relación de coeficientes enteros. Por ejemplo:

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\,(l)$$
$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

Reacciones químicas

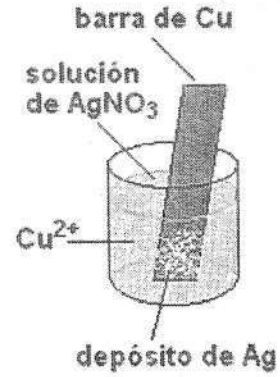
Las reacciones químicas suelen clasificarse de distintas maneras, aunque hay reacciones que pueden entrar en más de una clasificación. En la tabla siguiente se muestran ejemplos de algunas reacciones, y posteriormente se explicarán con más detalle las reacciones redox.

Tipo de reacción	Definición	Ejemplo
Síntesis	Formación de un compuesto a partir de reactivos más simples.	$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$
Descomposición	Transformación de un compuesto en dos o más productos.	$2\,HgO\,(s) \longrightarrow 2\,Hg\,(l) + O_2\,(g)$
Combustión	Reacción de una sustancia con oxígeno del aire.	$C\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g)$
Precipitación	Formación de un compuesto insoluble, sin cambio en los números de oxidación.	$Ag^+\,(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl\,(s)$
Ácido–Base	Reacción que ocurre por transferencia de un protón de un ácido a una base.	$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$
Redox	Reacción que ocurre por transferencia de electrones de una especie a otra, que se manifiesta por un cambio en los números de oxidación.	$Zn\,(s) + HCl\,(aq) \longrightarrow ZnCl_2 + H_2(g)$



Cap. 12

Reacciones redox



Cuando una barra de cobre se sumerge en una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$), incolora, se observa que la barra se va gastando a la vez que se forma un depósito blanco sobre ella. Simultáneamente, la solución adquiere un intenso color azul, característico de los iones Cu^{2+}. ¿Cómo puede interpretarse lo ocurrido?

El $AgNO_3$ es un compuesto iónico que se disocia completamente en solución, según:

$$AgNO_3 + H_2O \longrightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones Ag^+ formados reaccionan con el Cu metálico de la barra, de acuerdo con la ecuación iónica:

$$\overset{-2\,e}{\overbrace{}} \quad \overset{}{\longrightarrow} \quad \overset{+2\,e}{\overbrace{\phantom{Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag\,(s)}}}$$

$$Cu\,(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag\,(s)$$

En esta reacción, un átomo de Cu pierde dos electrones y se transforma en el ion Cu^{2+} que ingresa a la solución coloreándola de azul. A su vez, dos iones Ag^+ captan los dos electrones formando dos átomos de Ag metálica, que se deposita sobre la barra de cobre. Esta reacción puede describirse como si estuviera formada por dos **hemirreacciones**: una en la que los átomos de Cu pierden electrones y otra en la que los iones Ag^+ ganan electrones.

La hemirreacción en la cual una especie pierde electrones se denomina **oxidación**, mientras que la hemirreacción en la que una especie gana electrones recibe el nombre de **reducción**. Ambas hemirreacciones ocurren simultáneamente y constituyen una reacción total, que se conoce como reacción de reducción-oxidación o simplemente **redox**.

Una reacción redox es aquella en la que, en forma simultánea, una especie se oxida por pérdida de electrones y otra se reduce por ganancia de electrones.

Una reacción redox puede representarse mediante la suma de dos hemiecuaciones balanceadas, que describen la oxidación y la reducción separadamente. Así para nuestro ejemplo, escribimos:

$$Cu\,(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \quad \text{(oxidación)}$$
$$2\,Ag^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag\,(s) \quad \text{(reducción)}$$
$$Cu\,(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag\,(s) \quad \text{(total)}$$

Al efectuar la suma los electrones de ambos miembros se cancelan. Es importante comprender que los procesos de oxidación y de reducción ocurren siempre simultáneamente. Los electrones requeridos para una reducción deben provenir de la oxidación.

Los electrones perdidos por una especie deben ser ganados por otra.

La ecuación redox en forma iónica, también suele escribirse en forma completa, según:

$$Cu\ (s) + 2\ AgNO_3\ (aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2\ (aq) + 2\ Ag\ (s)$$

En la hemirreacción de oxidación, el cobre aumenta su número de oxidación de 0 a +2, mientras que en la de reducción la plata disminuye su número de oxidación de +1 a 0. En una reacción redox, la sustancia que contiene el elemento cuya número de oxidación aumenta (Cu) se oxida y la que tiene el elemento cuyo número de oxidación disminuye ($AgNO_3$) se reduce.

En toda reacción redox, la especie que se oxida produce la reducción de la otra y se denomina **agente reductor** y la que se reduce recibe el nombre de **agente oxidante** debido a que provoca la oxidación de la otra especie. El Cu es el agente reductor y el ion Ag^+ (o el $AgNO_3$), es el agente oxidante.

3_CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Los cálculos involucrados en los problemas estequiométricos deben realizarse utilizando ecuaciones químicas balanceadas.

El estudio de las cantidades de sustancia consumidas o producidas en una reacción química se conoce con el nombre de **estequiometría**. Los cálculos estequiométricos se refieren a las relaciones cuantitativas que se pueden establecer a partir de la información que brinda una ecuación química. Dichas relaciones vinculan la cantidad en moles de reactivos y de productos a través de los coeficientes de la ecuación balanceada y se denominan **relaciones estequiométricas**. Así como en la cocina la receta provee las proporciones adecuadas de los ingredientes para elaborar una comida, en química es necesario contar con una ecuación balanceada para saber las proporciones en que interviene cada reactivo.

Tanto en la industria como en los laboratorios químicos se efectúan cálculos para conocer:

- **Cantidad de productos obtenidos:**
  Cuánto se puede obtener de un determinado producto en una reacción química, a partir de cantidades conocidas de los reactivos.

- **Cantidad de reactivos necesarios:**
  Qué cantidad de reactivos hay que poner a reaccionar para obtener una determinada cantidad de producto.

Ejemplo 10.2

Se ponen a reaccionar 10,0 moles de ácido clorhídrico (HCl) con suficiente cantidad de dióxido de manganeso (MnO_2). Se produce cloruro de manganeso (II) ($MnCl_2$), agua y cloro gaseoso. Calcular:

a) la cantidad en moles de MnO_2 que reaccionó.

b) la masa en gramos de H_2O que se formó.

c) el volumen en litros de Cl_2 gaseoso obtenido en CNPT.

Resolución

Para resolver este tipo de problemas seguimos los siguientes pasos:

1_ Escribir la ecuación balanceada que representa la reacción y colocar debajo de la fórmula de cada sustancia los moles correspondientes a su coeficiente estequiométrico. Así quedan indicadas las relaciones molares entre las sustancias que intervienen en la reacción.

Ecuación balanceada	MnO_2	+ 4 HCl	⟶	$MnCl_2$	+ $2\ H_2O$	+ $Cl_2(g)$
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol

2_ Transformar en gramos los moles de las sustancias cuyos datos o incógnitas están dados o pedidos en gramos, multiplicándolos por sus masas molares. Para las sustancias restantes escribimos una raya, ya que no las tendremos en cuenta. Quedan así indicadas las relaciones de masas que se necesitan para resolver el problema. En este ejemplo, la única sustancia cuyos moles debemos transformar en gramos es el agua: 2 mol = 2 mol x 18,0 g/mol = 36 g.

Ecuación balanceada	MnO_2	+ 4 HCl	⟶	$MnCl_2$	+ $2\ H_2O$	+ $Cl_2(g)$
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	—		—	36 g	—

3_ Colocar debajo, en otra fila, los datos e incógnitas en las unidades requeridas en el enunciado del problema.

Como en el ítem c) se pide el volumen de cloro obtenido y para calcularlo debemos conocer previamente los moles, ponemos a éstos como incógnita (z mol).

Ecuación balanceada	MnO_2	+ 4 HCl	⟶	$MnCl_2$	+ $2\ H_2O$	+ $Cl_2(g)$
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	—		—	36 g	—
Datos e incógnitas	x mol	10,0 mol		—	y g	z mol

4_ Plantear las reglas de tres que relacionan los datos con las incógnitas, comenzando con las relaciones estequiométricas, sean molares y/o de masa.

a) Moles de MnO_2

Como el dato y la incógnita están dados en moles, conviene relacionar los moles de HCl (dato) con los moles de MnO_2 según:

4 mol HCl ---- reaccionan con ----- 1 mol MnO_2

$$10{,}0 \text{ mol HCl} \text{ ---------- } x = \frac{10{,}0 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = 2{,}50 \text{ mol } MnO_2$$

moles de MnO_2 que reaccionaron = **2,50 mol**

b) Masa de agua

Aquí conviene relacionar los moles de HCl, con los gramos de agua.

4 mol HCl ---- producen ---- 36 g H_2O

$$10 \text{ mol HCl} \text{ ---------- } y = \frac{10{,}0 \text{ mol} \times 36 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = 90{,}0 \text{ g } H_2O$$

masa de H_2O formada = **90,0 g**

c) Volumen de cloro en CNPT

Para obtener el volumen de cloro, es necesario previamente calcular los moles de cloro obtenido.

4 mol HCl ----- producen ----- 1 mol Cl_2

$$10 \text{ mol HCl} \text{ ---------- } z = \frac{10{,}0 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = 2{,}50 \text{ mol } Cl_2$$

Como cada mol de Cl_2 gaseoso que se produce ocupa en CNPT un volumen de 22,4 L, planteamos:

1,00 mol Cl_2 ------ ocupa ------- 22,4 L

$$2{,}50 \text{ mol } Cl_2 \text{ ---------- } x = \frac{2{,}50 \text{ mol} \times 22{,}4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 56{,}0 \text{ L}$$

Volumen de Cl_2 (CNPT) = **56,0 L**

A continuación veremos un ejemplo de cómo se calcula la cantidad de reactivo necesaria para obtener una determinada cantidad de producto.

Ejemplo 10.3

Calcular cuántos moles de MnO_2 y cuántos gramos de HCl, deben ponerse a reaccionar para obtener 630 gramos de $MnCl_2$, con la reacción del ejemplo 10.2.

Resolución

De acuerdo con los pasos sugeridos en el ejemplo 10.2, escribimos la ecuación balanceada y debajo las relaciones molares y de masas (cuando corresponda). Por último escribimos los datos e incógnitas del problema:

Ecuación balanceada	MnO_2	+ 4 HCl	⟶	$MnCl_2$	+ $2\,H_2O$	+ $Cl_2(g)$
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	146 g		126 g	—	—
Datos e incógnitas	x mol	y g		630 g	—	—

M (HCl) = 36,5 g/mol
M ($MnCl_2$) = 126 g/mol

Para calcular los moles de MnO_2 que hay que poner a reaccionar, relacionamos los gramos de $MnCl_2$ (dato), con los moles de MnO_2, según:

126 g $MnCl_2$ ----- se obtienen de -----1 mol MnO_2

$$630\text{ g } MnCl_2 \text{ ----------}\ x = \frac{630\text{ g} \times 1\text{ mol}}{126\text{ g}} = 5{,}00\text{ mol } MnO_2$$

moles de MnO_2 = **5,00 mol**

Para calcular los gramos de HCl que deben reaccionar, debemos partir de las relaciones de masa entre el $MnCl_2$ (dato) y el HCl:

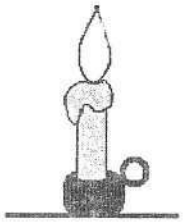
126 g $MnCl_2$ ----se obtienen a partir de ----146 g HCl

$$620\text{ g } MnCl_2 \text{ ----------}\ y = \frac{630\text{ g} \times 146\text{ g}}{126\text{ g}} = 730\text{ g HCl}$$

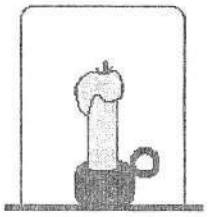
masa de HCl = **730 g**

El reactivo limitante

En una ecuación balanceada, los coeficientes estequiométricos indican las cantidades exactas en que intervienen las distintas sustancias que participan en la reacción. Si la reacción es completa siempre se produce de acuerdo con las proporciones estequiométricas. A menudo alguno de los reactivos se encuentra en exceso respecto de dichas proporciones y cuando la



Vela encendida al aire
R.L.: parafina



Vela tapada y apagada
R. L.: oxígeno

reacción concluye, además de los productos formados, queda parte del reactivo en exceso sin reaccionar.

Hasta aquí hemos visto un conjunto de reacciones en las cuales los reactivos se colocaban en proporciones estequiométricas y se consumían totalmente al finalizar la reacción. Sin embargo, frecuentemente se llevan a cabo reacciones en las cuales los reactivos no se hallan en las proporciones estequiométricas. Por ejemplo, si encendemos una vela de parafina, que está formada por una mezcla de hidrocarburos saturados sólidos, se produce la reacción de combustión con oxígeno del aire.

$$\textbf{parafina} + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(g)$$

La reacción continúa hasta que la vela se consume totalmente y en ese momento finaliza la reacción. Uno de los reactivos (la parafina de la vela) se agotó y el otro (el oxígeno del aire) está en exceso y ya no reacciona.

¿Qué ocurre si efectuamos la misma reacción pero tapando la vela con un recipiente? Observamos que luego de transcurrido un tiempo la vela se apaga. Esto se debe a que todo el oxígeno del aire disponible en el recipiente fue consumido y por lo tanto la parafina que está en exceso deja de reaccionar. En ambas experiencias, observamos que uno de los reactivos se consume antes que el otro y en ese momento la reacción concluye.

El reactivo que se consume primero es denominado **reactivo limitante (R.L.)**, porque limita la cantidad de productos que puede obtenerse. Los demás reactivos se hallan en exceso.

Supongamos que para elaborar una torta se requiere 1 kg de harina, 6 huevos y 200 g de manteca. Si sólo disponemos de 1 kg de harina por más que tengamos kilos de manteca y docenas de huevos, es evidente que podremos hacer únicamente una torta, puesto que la harina es el ingrediente que limita la elaboración de más tortas.

En la resolución de problemas que involucren reactivos colocados en cantidades arbitrarias, es esencial identificar cuál de los reactivos es el limitante, puesto que todos los cálculos deben efectuarse a partir de él.

El reactivo limitante es el que se encuentra en menor proporción en relación a los coeficientes estequiométricos y no necesariamente es el que está en menor cantidad.

Ejemplo 10.4

La reacción del MnO_2 con el ácido clorhídrico es representada por:

$$MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Identificar el reactivo limitante y calcular la masa que sobra del reactivo que está en exceso, si se ponen a reaccionar:

a) 2,00 mol de MnO_2 con 6,00 mol de HCl.

b) 174 g de MnO_2 con 365 g de HCl.

c) 1,50 mol de MnO_2 con 219 g de HCl.

Resolución

Escribimos la ecuación igualada correspondiente a la reacción y luego toda la información de los dos reactivos.

Ecuación balanceada	MnO_2 + 4 HCl		⟶	$MnCl_2$ + $2\,H_2O$ + $Cl_2(g)$		
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	146 g		—	—	—
Datos e incógnitas	x	x		—	—	—

$M\ (MnO_2) = 87$ g/mol

Ahora planteamos las reglas de tres simple relacionando las cantidades de los reactivos que se ponen a reaccionar:

a) Como los datos de los dos reactivos están en moles, trabajamos con las relaciones molares:

1 mol MnO_2 ---- reacciona con---- 4 mol HCl

2,00 mol MnO_2 ---------- x = 8,00 mol HCl

Para consumir los 2 moles de MnO_2 se requieren 8 moles de HCl. Como sólo disponemos de 6 moles de HCl, éste es el reactivo que se consume totalmente y por lo tanto es el reactivo limitante: **RL = HCl**. Por lo tanto, el MnO_2 es el reactivo que está en exceso.

Notar que el HCl es el reactivo que está en mayor cantidad (6,00 mol) y sin embargo es el limitante porque es el que está en menor proporción estequiométrica.

Para conocer la masa de MnO_2 que sobra, calculamos primero los moles que reaccionan, partiendo del reactivo limitante:

4 mol HCl-----reaccionan con-----1 mol MnO_2

$$6\ \text{mol HCl} \text{----------} x = \frac{6\ \text{mol} \times 1\ \text{mol}}{4\ \text{mol}} = 1{,}50\ \text{mol}\ MnO_2$$

El reactivo limitante también podría haberse identificado por el resultado de esta regla de tres. Para consumir totalmente los 6 moles de HCl se requieren sólo 1,50 moles de MnO_2 y como teníamos 2,00 moles, éste está en exceso y el HCl es el R.L.

Como teníamos 2,00 mol de MnO_2 y se consumieron 1,50 mol, sobran:

2,00 mol - 1,50 mol = 0,50 mol de MnO_2 cuya masa es:

0,50 mol x 87 g/mol = 43,5 g

masa excedente de MnO_2 = **43,5 g**

b) Aquí es conveniente trabajar con relaciones de masa ya que los datos están en gramos:

87 g MnO_2 ----reaccionan con----146 g HCl

$$174\ \text{g}\ MnO_2 \text{----------} x = \frac{174\ \text{g} \times 146\ \text{g}}{87\ \text{g}} = 292\ \text{g HCl}$$

Es claro que si disponemos de 365 g de HCl y sólo se necesitan 292 g, el HCl está en exceso y el MnO_2 es el reactivo limitante: **R.L. = MnO_2**

Para calcular la masa de HCl que sobra una vez que ha concluido la reacción efectuamos la diferencia: 365 g HCl - 292 g HCl = 73,0 g HCl.

masa de HCl en exceso = **73,0 g**

c) Como los datos están dados en moles de MnO_2 y gramos de HCl, planteamos:

1,00 mol MnO_2---- reacciona con----146 g de HCl

$$1{,}50\ \text{mol}\ MnO_2 \text{ ---------- } x = \frac{1{,}50\ \text{mol} \times 146\ \text{g}}{1\ \text{mol}} = 219\ \text{g HCl}$$

Dado que también disponemos de 219 g de HCl, es evidente que ambos reactivos están en proporción estequiométrica y por lo tanto ninguno de los dos está en exceso ni es limitante.

Ejemplo 10.5

Se ponen a reaccionar 174 g de MnO_2 con 10,0 moles de HCl. Calcular:

a) la masa que quedó sin reaccionar del reactivo en exceso.

b) la masa de $MnCl_2$ formada.

Resolución

Como siempre, escribimos la ecuación igualada correspondiente al proceso y debajo de cada sustancia colocamos toda la información disponible, incluyendo los datos e incógnitas:

Ecuación balanceada	**MnO_2** + **4 HCl**		⟶	**$MnCl_2$** + **$2\ H_2O$** + **$Cl_2(g)$**		
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	—		126 g	—	—
Datos e incógnitas	174 g	10,0 mol		x g	—	—

En primer lugar debemos identificar el reactivo limitante. Para ello relacionamos la masa de MnO_2 que se pone a reaccionar con los moles de HCl (datos), según:

87 g MnO_2-----reaccionan con--------4 mol HCl

$$174\ \text{g}\ MnO_2 \text{ ---------- } x = \frac{174\ \text{g} \times 4\ \text{mol}}{87\ \text{g}} = 8{,}00\ \text{mol HCl}$$

Para consumir los 174 g de MnO_2 se requieren 8,00 moles de HCl y como tenemos 10,0 moles significa que el HCl está en exceso y el limitante es el MnO_2.

a) Teniendo en cuenta lo expuesto quedan 10,0 mol - 8,00 mol = 2,00 mol de HCl sin reaccionar.

Como la masa molar del HCl es 36,5 g/mol, la masa de HCl que queda sin reaccionar es: m HCl = 2,00 mol x 36,5 g/mol = 71,0 g HCl.

masa de HCl en exceso = **71,0 g**

b) como el R.L. es el MnO_2, relacionamos la masa de éste con la del $MnCl_2$ que es nuestra incógnita:

87 g MnO_2 ----- reaccionan con ----- 126 g $MnCl_2$

$$174\ g\ MnO_2 \text{ ---------- } x = \frac{174\ g \times 126\ g}{87\ g} = 252\ g\ MnCl_2$$

masa de $MnCl_2$ formada = **252 g**

Pureza de los reactivos

La mayoría de los reactivos que son utilizados en las reacciones químicas no son sustancias puras sino que contienen impurezas que no reaccionan. Por ejemplo, si tenemos una muestra de 100 g de plata comercial que contiene 80% de plata, significa que sólo hay 80 g de plata y el resto son impurezas.

El porcentaje de sustancia contenido en una muestra impura de dicha sustancia se conoce como **pureza** de la muestra y se calcula mediante la expresión:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa de sustancia}}{\text{masa de muestra}} \times 100 \qquad (1)$$

Por ejemplo, para determinar la pureza de una muestra de 250 g de plata comercial que contiene 225 g de plata, efectuamos:

$$\text{Pureza} = \frac{225\ g}{250\ g} \times 100 = 90\%$$

Por lo tanto, hay 90 g de plata por cada 100 g de muestra impura.

La masa de sustancia que hay en una muestra cuya pureza es conocida, puede obtenerse calculando el porcentaje correspondiente sobre la masa de muestra. Por ejemplo, si se tienen 500 g de una muestra de caliza cuya pureza en carbonato de calcio es 80%, la masa de carbonato de calcio presente en la muestra se puede despejar de (1) o calcular como el 80% de 500 g, es decir: 500 g x 80/100 = 400 g.

La pureza de un reactivo viene especificada en el rótulo del envase o bien debe determinarse mediante un análisis químico.

Rendimiento de una reacción

Hasta ahora hemos supuesto que cuando se produce una reacción química los reactivos se consumen totalmente transformándose en productos, de acuerdo con las proporciones estequiométricas. Decimos que la reacción ocurre en forma completa o con un rendimiento del 100%.

No obstante, cuando se produce una reacción química, casi siempre se obtiene menor cantidad de productos que la calculada según la estequiometría de la reacción. Hay varias razones por las cuales no se obtiene el 100% de los productos esperados:

Algunos autores no consideran la impureza de los reactivos como un factor que disminuye el rendimiento, ya que consideran que sólo reacciona el reactivo puro.

- **Impurezas de los reactivos**

Como hemos visto, los reactivos difícilmente se hallan en estado puro. Frecuentemente contienen impurezas inertes que no forman parte de la reacción. Cuando una muestra de un reactivo es impura, para determinar cuánto reacciona del reactivo puro, es necesario conocer su pureza.

- **Pérdidas mecánicas**

Durante una reacción se pueden producir pérdidas por manipulación de los reactivos. También se producen pérdidas cuando es necesario separar un producto de los demás componentes del sistema. Además, cuando el producto obtenido es envasado, inevitablemente se pierde una pequeña parte. Este tipo de pérdidas se conoce genéricamente como pérdidas mecánicas.

El CO es un gas incoloro e inodoro, producido por los procesos de combustión incompleta. Es uno de los principales contaminantes del aire. Es sumamente tóxico por su capacidad de combinarse con la hemoglobina de la sangre, formando un compuesto muy estable denominado carboxihemoglobina. Esto impide que la hemoglobina se combine con el oxígeno de los pulmones y lo lleve a los tejidos, y se interrumpe el metabolismo celular produciéndose la muerte por asfixia.

- **Reacciones secundarias**

A veces puede ocurrir que alguno de los reactivos reaccione con alguna otra sustancia o impureza, formando otro producto. También los reactivos pueden reaccionar entre sí para formar un producto distinto del esperado, disminuyendo la cantidad de productos de la reacción principal. Por ejemplo, si la reacción principal es la combustión del carbón con oxígeno del aire, representada por:

$$C\,(s) \quad + \quad O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g)$$

Si el oxígeno es insuficiente se producirá una reacción secundaria, que requiere menor cantidad de oxígeno, representada por:

$$2\,C\,(s) \quad + \quad O_2\,(g) \longrightarrow 2\,CO\,(g)$$

De esta manera, parte del carbono reacciona formando CO en lugar del CO_2 de la reacción principal, obteniéndose menor cantidad que la esperada. Las reacciones secundarias disminuyen la cantidad de producto esperado de la reacción principal.

- **Reacciones reversibles**

Muchas reacciones no alcanzan a completarse, debido a que a medida que avanza la reacción los productos formados reaccionan entre sí para formar nuevamente los reactivos. Este tipo de reacciones se denominan reacciones reversibles o invertibles.

- **Pasividad de algún reactivo**

Algunas reacciones concluyen antes de completarse, debido a que algunos de los reactivos pierden la capacidad de seguir reaccionando. Por ejemplo, cuando el aluminio se oxida en presencia del oxígeno del aire, se va recubriendo de una película dura de

Cap. 11

óxido de aluminio que evita que siga reaccionando:

$$4\ Al\ (s) \quad + \quad 3\ O_2\ (g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3\ (s)$$

Se dice que el aluminio "se pasiva" y a partir de ese instante la reacción finaliza sin haberse completado.

Por las razones expuestas, la cantidad de productos obtenida en forma experimental, es menor que la calculada estequiométricamente y el rendimiento de la reacción es menor que el 100%.

El rendimiento de una reacción suele expresarse como porcentaje de la cantidad de un producto calculada según las relaciones estequiométricas.

Definimos rendimiento porcentual (R%) de una reacción, mediante la relación:

$$R\,(\%) = \frac{\text{cantidad obtenida experimentalmente}}{\text{cantidad calculada estequiométricamente}} \times 100 \qquad (2)$$

Esa expresión indica que si el rendimiento de una reacción es 75%, en la práctica se obtiene el 75% de la cantidad calculada estequiométricamente de cada producto. Ambas cantidades pueden ser expresadas en moles, gramos o litros.

Cálculo del rendimiento de la reacción

Para calcular el rendimiento de una reacción, es necesario conocer la cantidad de algún producto obtenida experimentalmente. Después se calcula la cantidad teórica de ese producto mediante las relaciones estequiométricas y finalmente se efectúa la relación porcentual entre estas dos cantidades.

Ejemplo 10.6

Se ponen a reaccionar 365 g de HCl con 5,00 moles de MnO_2 y se obtienen 72,0 g de H_2O.

Calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) la masa de Cl_2 que se obtiene.

Resolución

a) En primer lugar completamos el cuadro con todos los datos disponibles:

Ecuación balanceada	MnO_2 + 4 HCl		⟶	$MnCl_2$ + 2 H_2O + Cl_2 (g)		
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	146 g		—	36 g	71,0 g
Datos e incógnitas	5,00 mol	365 g	R%	—	72,0 g	x g

Como se pusieron a reaccionar cantidades cualesquiera de ambos reactivos debemos identificar el reactivo limitante, relacionando los moles de MnO_2 con los gramos de HCl que se pusieron a reaccionar (datos), según:

1 mol MnO_2 ----- reacciona con ----- 146 g HCl

$$5\ \text{mol}\ MnO_2 \text{ ---------- } x = \frac{5\ \text{mol} \times 146\ \text{g}}{1\ \text{mol}} = 730\ \text{g HCl}$$

Se requieren 730 g de HCl para consumir los cinco moles de MnO_2. Como sólo tenemos 365 g de HCl, éste es el reactivo limitante.
Seguidamente calculamos la cantidad estequiométrica de H_2O que se forma, según:

146 g HCl ----- producen ------- 36 g H_2O

$$365\ \text{g HCl} \text{ ----- producen ------ } x = \frac{365\ \text{g} \times 36\ \text{g}}{146\ \text{g}} = 90{,}0\ \text{g}\ H_2O$$

Esta es la masa de agua calculada estequiométricamente, que se obtendría si el rendimiento de la reacción fuera del 100%. Como en el enunciado del problema nos dicen que sólo se obtuvieron 72,0 g de H_2O, aplicando la fórmula de rendimiento (2) obtenemos:

$$R = \frac{72{,}0\ \text{g}}{90{,}0\ \text{g}} \times 100 = 80{,}0\%$$

Rendimiento = **80,0%**

b) Como en el dato de la masa de agua obtenida experimentalmente ya está considerado el rendimiento, para calcular la masa de cloro que se obtiene, planteamos la relación entre los productos:

junto con 36 g H_2O ------- se obtienen ------- 71 g Cl_2

$$\text{junto con } 72\ \text{g}\ H_2O \text{ ---------- } x = \frac{72\ \text{g} \times 71\ \text{g}}{36\ \text{g}} = 142\ \text{g}\ Cl_2$$

masa de Cl_2 = **142 g**

A continuación veremos cómo se procede cuando algún reactivo es impuro y el rendimiento de la reacción no es 100%.

Ejemplo 10.7
Se ponen a reaccionar 150 g de una muestra de MnO_2 impura (87,0% de pureza) con suficiente cantidad de ácido clorhídrico. Sabiendo que el rendimiento de la reacción es 80,0%, calcular:
a) la masa de agua que se forma.
b) la cantidad de cloro que se obtiene.

Resolución:

En primer lugar debemos calcular la masa de MnO_2 puro contenida en los 150 g de muestra: m MnO_2 = 150 x 87/100 g = 130,5 g.

Ahora escribimos la ecuación balanceada y debajo toda la información que nos suministra el enunciado del problema.

Ecuación balanceada	MnO_2 + 4 HCl		⟶	$MnCl_2$ + $2\ H_2O$ + $Cl_2(g)$		
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	—		—	36 g	—
Datos e incógnitas	130,5 g	suficiente	80%	—	x g	y mol

a) Para calcular la masa de agua que se forma, debemos tener en cuenta que sólo se obtiene el 80% de los productos. En lugar de los 36 g de agua correspondientes a la estequiometría de la reacción, realmente se obtiene el 80%:

$$36\ g\ H_2O \times 80/100 = 28,8\ g\ H_2O$$

En este ejemplo no es necesario calcular el R.L, porque al haber suficiente cantidad de HCl el MnO_2 se consume totalmente y es el limitante.

Ahora planteamos las reglas de tres necesarias teniendo en cuenta las unidades requeridas, y que se obtendrá el 80% de los productos de acuerdo con el cálculo anterior.

$$87,0\ g\ MnO_2 \text{ ------ } 80\ \% \text{ ------ } 36\ g\ H_2O \times 80/100 = 28,8\ g\ H_2O$$

$$130,5\ g\ MnO_2 \text{ ------ } 80\ \% \text{ ------ } x = \frac{130,5\ g \times 28,8\ g}{87,0\ g} = 43,2\ g\ H_2O$$

masa de H_2O formada = **43,2 g**

Del mismo modo procedemos con la parte b):

$$87,0\ g\ MnO_2 \text{ ------- } 80\% \text{ -------- } 1,0\ mol \times 80/100 = 0,80\ mol$$

$$130,5\ g\ MnO_2 \text{ ------ } 80\% \text{ ------- } x = \frac{130,5\ g \times 0,80\ mol}{87,0\ g} = 1,20\ mol\ Cl_2$$

cantidad de Cl_2 obtenido = **1,20 mol**

Otra manera muy utilizada para resolver este tipo de problemas es calcular cuánto producto se obtendría si el rendimiento fuera 100% y después aplicarle el rendimiento al resultado obtenido:

a) $87,0\ g\ MnO_2$ ----- 100 %------- $36\ g\ H_2O$

$$130,5\ g\ MnO_2 \text{ ------ } 100\ \% \text{ ------- } x = \frac{130,5\ g \times 36\ g}{87,0\ g} = 54,0\ g\ H_2O$$

Esta es la masa de agua que se obtendría si el rendimiento de la reacción fuera 100%. La masa de agua que se obtiene realmente es el 80% de 54,0 g:
m H_2O = 54,0 g x 80/100 = 43,2 g, que es el mismo resultado obtenido anteriormente

b) 87,0 g MnO_2 ------ 100%--------- 1,0 mol

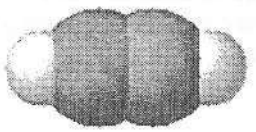
$$130{,}5\text{ g } MnO_2 \text{ ------- } 100\% \text{ ------- } x = \frac{130{,}5\text{ g} \times 1{,}00\text{ mol}}{87{,}0\text{ g}} = 1{,}50\text{ mol } Cl_2$$

Si aplicamos el rendimiento a este resultado obtenemos:
n Cl_2 = 1,50 mol x 80/100 = 1,20 mol, igual que antes.

Ejemplo 10.8: Ejercicio integrador

C_2H_2

H–C≡C–H



Fórmula molecular, desarrollada y modelo molecular del acetileno

El etino o acetileno (C_2H_2) es un gas que reacciona con oxígeno del aire formando una mezcla oxietilénica utilizada en sopletes para soldaduras. Se obtiene por la acción del agua sobre el carburo de calcio (CaC_2), según la ecuación:

$$CaC_2\,(s) + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2\,(aq) + C_2H_2\,(g)$$

Se ponen a reaccionar 140 g de una muestra impura de CaC_2 con exceso de H_2O; el acetileno desprendido se recoge en un recipiente de 40,0 dm^3 a 32°C, donde ejerce una presión de 1,00 atm. La reacción ocurre con un rendimiento de 95% atribuible a pérdidas mecánicas.

a) Calcular los moles de H_2O que reaccionaron.
b) Calcular la pureza de la muestra de CaC_2.
c) Calcular la molalidad de la solución de $Ca(OH)_2$ formada, sabiendo que la masa de soluto obtenida está disuelta en 50 L de agua.
d) Calcular el número de iones OH^- contenidos en la solución de $Ca(OH)_2$.
e) Si se efectúa la reacción utilizando una muestra de CaC_2 más pura, sin modificar las demás condiciones, indicar qué ocurre con la presión ejercida por el C_2H_2 formado.

Resolución

Como el C_2H_2 es un gas, aplicamos la ecuación general del gas ideal para calcular los moles obtenidos:

$$n\,C_2H_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{1{,}00\text{ atm} \times 40\text{ dm}^3\text{ K mol}}{0{,}082\text{ atm dm}^3\,305\text{ K}} = 1{,}60\text{ mol de } C_2H_2$$

Ahora escribimos la ecuación balanceada y debajo las relaciones molares, de masas y los datos e incógnitas que nos suministra el enunciado del problema.

Ecuación balanceada	CaC_2	+ $2\,H_2O$	$\longrightarrow$	$Ca(OH)_2(aq)$	+ C_2H_2 (g)
Relaciones molares	1 mol	2 mol		1 mol	1 mol
Relaciones de masa	64,0 g	—		—	—
Datos e incógnitas	x mol	y mol	95%	z mol	1,60 mol

a) Para calcular los moles de agua que reaccionaron usamos los moles de C_2H_2 formados. Como el rendimiento es 95%, cuando reaccionan 2 mol de H_2O, se obtiene el 95% de 1 mol de C_2H_2 = 1 mol x 95/100 mol C_2H_2 = 0,95 mol C_2H_2. Por lo tanto:

0,95 mol C_2H_2 ---- se obtienen a partir de ---- 2 mol H_2O

$$1{,}60\ \text{mol}\ C_2H_2 \text{ ---------- } y = \frac{1{,}60\ \text{mol} \times 2\ \text{mol}}{0{,}95\ \text{mol}} = 3{,}37\ \text{mol}\ H_2O$$

n° moles H_2O = 3,37 mol

b) Para calcular la pureza de la muestra de CaC_2, es necesario determinar la masa de CaC_2 (puro) que reaccionó, para lo cual utilizamos el resultado de los 1,60 moles de C_2H_2 obtenidos:

0,95 mol C_2H_2 --- se obtienen de ---- 64,0 g CaC_2

$$1{,}60\ \text{mol}\ C_2H_2 \text{ ---------- } x = \frac{1{,}60\ \text{mol} \times 64{,}0\ \text{g}}{0{,}95\ \text{mol}} = 107{,}8\ \text{g}\ CaC_2$$

Como el rendimiento de 95 % de la reacción sólo se debe a pérdidas mecánicas, esta es la masa de CaC_2 que reaccionó. Por consiguiente, utilizando la fórmula (1) para calcular la pureza, resulta:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa de } CaC_2}{\text{masa de muestra}} \times 100 = \frac{107{,}8\ \text{g}}{140\ \text{g}} \times 100 = 77{,}0\%$$

pureza de la muestra de CaC_2 = **77,0%**

c) Como la molalidad es la cantidad de st/kg sv, para calcular la molalidad de la solución de $Ca(OH)_2$ formada, debemos calcular previamente los moles que se obtienen:

junto con 1 mol C_2H_2 ---- se obtiene ---- 1 mol $Ca(OH)_2$

$$\text{junto con } 1{,}60\ \text{mol}\ C_2H_2 \text{ ---------- } z = \frac{1{,}60\ \text{mol} \times 1\ \text{mol}}{1\ \text{mol}} = 1{,}60\ \text{mol}\ Ca(OH)_2$$

Como en este ejemplo el rendimiento menor a 100% es atribuible a pérdidas mecánicas, consideramos que los reactivos reaccionan totalmente.

Cap. 8

Cap. 8

Estos moles de $Ca(OH)_2$ están disueltos en 50 L de agua o sea 50 kg de agua, puesto que δ (H_2O) = 1 g/cm^3. Por lo tanto, la molalidad es:

$$m = \frac{1{,}60 \text{ mol}}{50 \text{ kg}} = 0{,}032 \text{ m}$$

molalidad de la solución de $Ca(OH)_2$ = **0,032 m**

d) El $Ca(OH)_2$ es un electrolito fuerte que se disocia completamente en sus iones:

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$$

Como cada mol de hidróxido de calcio produce 2 moles de iones OH^-, la cantidad de iones OH^- formada es: 2 x 1,60 mol = 3,20 mol. Para calcular el número de iones OH^- debemos usar el número de Avogadro:

$$n° \text{ iones } OH^- = 3{,}20 \text{ mol} \times 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1{,}93 \times 10^{24}$$

$$n° \text{ de iones } OH^- = \mathbf{1{,}93 \times 10^{24}}$$

e) Como el CaC_2 es el reactivo limitante, si se pone a reaccionar una muestra de mayor pureza, aumenta la cantidad de CaC_2 que reacciona y por lo tanto se produce mayor cantidad de C_2H_2 (g), aumentando la presión.

4_REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

Las reacciones químicas se producen con intercambio de energía entre el sistema reaccionante y el medio ambiente que lo rodea. El intercambio de calor es la manifestación de energía más frecuente en las reacciones químicas.

La mayoría de las transformaciones químicas se realiza en sistemas abiertos, a la presión relativamente constante de la atmósfera terrestre. Por consiguiente, consideraremos que el calor intercambiado en las reacciones químicas se realiza a presión constante, y se simboliza Q_p. Para medir el calor a presión constante, introducimos una magnitud llamada **entalpía (H)** que es una función de estado del sistema. Las funciones de estado de un sistema son aquellas que únicamente dependen de sus estados inicial y final.

De esta manera, se le asigna a cada una de las sustancias que interviene en la reacción una entalpía o contenido calorífico intrínseco, que se pone de manifiesto cuando se produce la reacción.
La magnitud que mide el calor intercambiado a presión constante se conoce como **variación de entalpía (ΔH)**, de modo que: $Q_p = \Delta H$.

Como la entalpía es una función de estado, la variación de entalpía que se produce durante una reacción química ($\Delta H_{Reacción}$), depende únicamente del estado inicial de las sustancias reaccionantes y del estado final de los productos.

$$\Delta H_{Reacción} = H_{final} - H_{inicial} = H \text{ (productos)} - H \text{ (reactivos)}$$

- Si $\Delta H_{Reacción} > 0$, la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos, y eso significa que el sistema absorbió calor y decimos que la reacción es **endotérmica**. Por ejemplo, la reacción de descomposición del NO_2 en NO y O_2, que se produce con la absorción de 113 kJ, es endotérmica:

$$2\ NO_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \qquad \Delta H_{Reacción} = 113\ kJ > 0$$

- Si $\Delta H_{Reacción} < 0$, la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, por lo que el sistema reaccionante liberó calor a su entorno y decimos que la reacción es **exotérmica**. Por ejemplo en la reacción de combustión de CH_4 con O_2 que produce CO_2 y H_2O, se liberan 802 kJ:

$$CH_4\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g) \qquad \Delta H_{Reacción} = -802\ kJ < 0$$

La ecuación en la que se indican los estados de agregación de las sustancias que intervienen y la cantidad de calor Q intercambiada, se conoce como ecuación termoquímica.

En resumen:
$\Delta H_{Reacción} > 0$ significa que la reacción es endotérmica
$\Delta H_{Reacción} < 0$ significa que la reacción es exotérmica

Hay tablas que registran los valores del calor de reacción para distintas reacciones.

La variación de entalpía que acompaña a una reacción química a presión y temperatura constantes suele denominarse **calor de reacción.**

EJERCICIOS

Nota: los datos adicionales necesarios para resolver estos problemas pueden obtenerse en la Tabla Periódica

1_ Balancear las siguientes ecuaciones químicas:

a) $KBrO_3 \longrightarrow KBr + O_2$

b) $SiO_2 + C \longrightarrow CO + SiC$

c) $C_3H_8 + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2 + H_2O$

d) $PH_3 + O_2\,(g) \longrightarrow P_4H_{10} + H_2O$

e) $HI + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + I_2 + H_2O$

2_ Dada la ecuación: $4\ HBr\,(aq) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\ H_2O\,(l) + 2\ Br_2\,(l)$

a) Verificar si está igualada.

b) Describir la reacción química representada por la ecuación.

3_ Escribir la ecuación balanceada correspondiente a cada una de las reacciones de N_2 con O_2 para formar los siguientes óxidos binarios: NO, N_2O, NO_2 y N_2O_5.

4_ Se pone a reaccionar 1,00 mol de amoníaco con exceso de óxido de cobre (II), según:

$$2\ NH_3 + 3\ CuO \longrightarrow N_2\,(g) + 3\ H_2O + 3\ Cu$$

Calcular:

a) la masa de óxido de cobre que reaccionó.

b) los moles de Cu que se formaron.

c) el volumen de nitrógeno obtenido, medido a 27,0°C y 1,50 atm.

5_ El amoníaco es un gas utilizado en la industria para la fabricación de urea, ácido nítrico, productos de limpieza, etc. En un proceso para obtener amoníaco gaseoso, se tratan 25,0 kg de cal (80% de pureza en hidróxido de calcio), con exceso de cloruro de amonio. La ecuación correspondiente es:

$$Ca(OH)_2 + 2\ NH_4Cl \longrightarrow 2\ NH_3\,(g) + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

Calcular:

a) el volumen de amoníaco en m^3, obtenido a 27,0°C y 760 mmHg.

b) la masa de agua formada, en kg.

6_ a) ¿Cuántos moles de clorato de potasio son necesarios para producir 100 dm^3 de oxigeno gaseoso en CNPT, según la reacción representada por la ecuación siguiente:?

Clorato de potasio $\longrightarrow$ Cloruro de potasio + oxígeno (gaseoso)

b) ¿Qué masa de cloruro de potasio se obtiene junto con ese volumen de oxígeno?

7_ El óxido de litio (Li_2O) es un sólido que puede obtenerse haciendo reaccionar litio sólido con oxígeno a 102°C. Un recipiente provisto de un émbolo contiene 50 L de oxígeno a 102°C y 1,00 atm y cierta cantidad de litio. Luego de producida la reacción el volumen final es 30 L en las mismas condiciones de presión y temperatura. Calcular:

a) la masa de litio presente en el sistema inicial.

b) la masa de Li_2O obtenida.

8_ El carburo de calcio (CaC_2) se obtiene haciendo reaccionar cal viva (80 % de pureza en CaO) con carbono, en un horno eléctrico por encima de 2000°C, según:

$$CaO\ (s) + 3\ C\ (s) \longrightarrow CO\ (g) + CaC_2\ (s)$$

El carburo de calcio a su vez reacciona con el agua dando hidróxido de calcio y acetileno:

$$CaC_2\ (s) + 2\ H_2O\ (l) \longrightarrow Ca\ (OH)_2\ (aq) + C_2H_2\ (g)$$

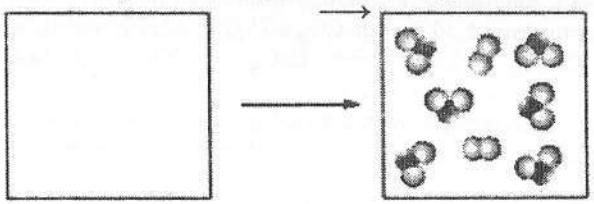
En un proceso para obtener acetileno, al reaccionar cierta masa de carburo de calcio con agua se obtuvieron 41,0 L de C_2H_2 medidos a 27,0°C y 1,20 atm. Calcular la masa de cal viva empleada.

9_ Una panadería necesita elaborar 10 tortas y dispone de 20 kg de harina, 10 docenas de huevos y 1,40 kg de manteca. Si cada torta requiere 1 kg de harina, 6 huevos y 200 g de manteca, determinar:

a) cuántas tortas puede elaborar, con los ingredientes disponibles.
b) qué ingrediente y en qué cantidad debe comprar.
c) cuánto sobra de los demás ingredientes.

10_ En el diagrama a la derecha se representa a nivel molecular una pequeña porción del estado final de la reacción representada por:

$$N_2\ (g) + 2\ O_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

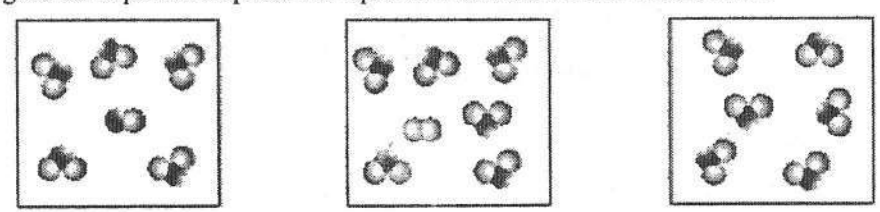


a) Identificar el reactivo limitante.
b) Dibujar en el diagrama, a la izquierda, una representación del estado inicial.

11_ Se ponen a reaccionar 6,00 mol de NO (g) con 4,00 mol de O_2 (g). La ecuación que representa el proceso es:

$$2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

Indicar cuál de los siguientes esquemas de partículas representa correctamente el sistema final.



I II III

12_ El carborundo, esencialmente carburo de silicio, es un material muy duro utilizado comercialmente como abrasivo. Se obtiene calentando sílice (SiO_2) con carbono a altas temperaturas, según:

$$SiO_2\,(s) + 3\,C\,(s) \longrightarrow 2\,CO\,(g) + SiC\,(s)$$

Se ponen a reaccionar 4,50 mol de C con 132 g de una muestra de sílice que contiene 11,8 g de impurezas inertes. Calcular:

a) la cantidad del reactivo en exceso, que permanece sin reaccionar.

b) la masa de SiC obtenido.

13_ Los organismos vivos emplean los hidratos de carbono como fuente energética, y al degradarlos en el proceso de respiración celular, consumen O_2 y producen CO_2 y H_2O liberando energía. La glucosa se metaboliza de acuerdo con la reacción representada por:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2\,(g) \longrightarrow 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O\,(l)$$

Un licor dulce tiene 30,0 % m/v de glucosa. Una persona ingiere 75,0 cm^3 de dicha bebida.

a) Calcular el volumen de oxígeno necesario para metabolizar toda la glucosa ingerida, medido a 36°C y 1 atm.

b) Si la reacción se detiene cuando se ha metabolizado el 80,0 % de la glucosa, calcular qué volumen de CO_2 (g) medido en CNPT y cuántos gramos de agua se producen en el metabolismo.

14_ El mármol es una variedad cristalina y compacta de caliza, que es un mineral rico en carbonato de calcio. Por tratamiento de 50,0 g de mármol con exceso de HCl, se obtuvieron 5,50 dm^3 de CO_2 a 25,0°C y 1520 mmHg, según:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2\,(g) + H_2O$$

Calcular:

a) el porcentaje de carbonato de calcio presente en el mármol.

b) los moles de HCl consumidos.

c) la masa de agua obtenida.

d) el número de iones Cl^- en el $CaCl_2$ obtenido.

15_ En un recipiente rígido de 10 dm^3 se colocan 8,50 g de NH_3 y cierta masa de cloruro de hidrógeno, a 27°C, siendo la presión total del sistema 3,10 atm. Luego de un tiempo se produce la reacción a temperatura constante, según:

$$NH_3\,(g) + HCl\,(g) \longrightarrow NH_4Cl\,(s)$$

a) Calcular la cantidad de sólido formado.

b) Calcular la presión total del sistema gaseoso luego de completada la reacción. Considerar despreciable el volumen ocupado por el sólido.

c) El sólido obtenido se disuelve en 300 cm^3 de agua (δ = 1,00 g/cm^3). Calcular la molalidad de la solución resultante.

16_ Se produce la combustión completa de 1,00 kg de glucosa, representada por la ecuación:

$$C_6H_{12}O_6\,(s) + 6\,O_2\,(g) \longrightarrow 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O\,(l)$$

Sabiendo que se obtienen 30,0 moles de agua, calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) el volumen de CO_2 obtenido a 25°C y 1,50 atm.

17_ Al hacer reaccionar 90,0 g de una muestra de aluminio (90,0% de pureza) con 10 mol de HCl se obtienen 55,0 dm^3 de H_2 (g) a 25°C y 1216 mmHg, según:

$$2\,Al\,(s) + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2\,(g)$$

Calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) la masa de $AlCl_3$ formada.

18_ Se hacen reaccionar 6,35 g de Cu con exceso de ácido sulfúrico, según:

$$Cu\,(s) + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4\,(aq) + SO_2\,(g) + H_2O$$

Si el rendimiento de la reacción es del 90%, calcular:

a) la masa de agua formada.

b) el volumen de SO_2 obtenido en CNPT.

19_ En un recipiente rígido de 25 L, se ponen a reaccionar 200 g de una muestra de KCl (75% de pureza) con 1,00 mol de O_2 (g), según:

$$4\,KCl\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,Cl_2\,(g) + 2\,K_2O\,(s)$$

Sabiendo que se obtienen 90,0 g de óxido de potasio, calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) la presión que soporta el recipiente luego de concluida la reacción a 27,0°C. (Despreciar el volumen ocupado por el sólido y considerar que el rendimiento sólo se debe a pérdidas mecánicas).

20_ Se ponen a reaccionar 1,60 moles de HI con exceso de una solución de H_2SO_4 72,5% m/m, según:

$$H_2SO_4 + 8\,HI \longrightarrow H_2S\,(g) + 4\,I_2 + 4\,H_2O$$

La mitad del gas H_2S formado se hace burbujear en un recipiente con agua, obteniéndose 900 cm^3 de solución de H_2S 0,100 M.

a) Calcular la masa mínima de solución de H_2SO_4 que debe utilizarse.

b) Calcular el rendimiento de la reacción.

c) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el agua obtenida.

d) Si se repite la reacción con una solución más diluida de H_2SO_4, sin modificar las demás condiciones, indicar si se obtiene menor masa de iodo.

21_ Una muestra de 400 cm^3 de benceno de densidad 0,878 g/cm^3 y cuya pureza es 97,0%, se hace reaccionar con 500 cm^3 de una solución 98,0% m/v de ácido sulfúrico, según:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

Se obtienen 654 g de ácido bencenosulfónico ($C_6H_5SO_3H$). Calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) los moles de agua formados.

c) la masa que quedaría sin reaccionar del reactivo que está en exceso, suponiendo un rendimiento del 100%.

22_ La Soda Solvay (carbonato de sodio) es utilizada en la industria para la fabricación de vidrio, jabón en polvo, papel, etc. Se hacen reaccionar 400 g de Soda Solvay técnica (80% de pureza en Na_2CO_3) con 4,00 dm^3 de solución acuosa de HCl 1,25 M. El CO_2 (g) obtenido ocupa un volumen de 50,0 dm^3 a 32,0 °C y 1,00 atm. La ecuación que representa el proceso es:

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2\,(g) + H_2O$$

a) Calcular el rendimiento de la reacción.

b) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el agua formada.

c) Si se aumenta la masa de Soda Solvay, y se efectúa la reacción sin modificar las demás condiciones, indicar si aumenta el volumen de CO_2 (g) que se obtiene.

23_ Un método industrial para sintetizar ácido acético consiste en tratar metanol con CO (g). En determinadas condiciones se hacen reaccionar 1,98 kg de una muestra de metanol de 98,0% de pureza, con 50,0 dm^3 de CO (g) medido a 100°C y 50,0 atm. El rendimiento de la reacción es 90,0%.

a) Escribir la reacción que representa a este proceso.

b) Calcular el volumen de ácido acético (δ = 1,049 g/cm^3) obtenido.

c) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el ácido acético producido.

24_ El agua lavandina utilizada como blanqueador y bactericida, es esencialmente una solución de NaClO en agua, que se obtiene haciendo burbujear cloro gaseoso sobre una solución de NaOH, según:

$$Cl_2\,(g) + 2\,NaOH \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

Se hacen burbujear 142 g de cloro gaseoso sobre 40,0 dm^3 de una solución de NaOH 0,150 M. La reacción ocurre con un rendimiento del 85,0%, por pérdidas mecánicas. Calcular:

a) la masa que quedó sin reaccionar del reactivo que está en exceso.

b) la masa de NaClO formada.

25_ La urea es un compuesto orgánico utilizado como fertilizante y en alimentos balanceados para animales. En determinadas condiciones, la urea reacciona con el agua según la ecuación:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NH_3\,(g) + CO_2\,(g)$$

Se hace reaccionar una cierta masa de urea con exceso de agua. Los gases producidos con un rendimiento de 75,0%, se recogen en un recipiente cerrado de 74,0 L a 27,0°C, donde ejercen 2,00 atm de presión. Calcular:

a) la masa de CO_2 formada.

b) la masa de urea que se puso a reaccionar.

c) la presión parcial del amoníaco en el recipiente.

26_ El fenol es un compuesto orgánico utilizado en la síntesis de diversos polímeros. Por copolimerización de fenol con formaldehído se obtienen las bakelitas, uno de los polímeros sintéticos más antiguos. El primer paso de esta síntesis está representado por la siguiente ecuación:

$$C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow C_7H_8O_2$$

Se hacen reaccionar cantidades estequiométricas de fenol y formaldehído y se obtienen 620 g del producto. El rendimiento de la reacción es 91,0%.

a) Calcular las masas de fenol y de formaldehído que se pusieron a reaccionar.

b) Si la experiencia se repite empleando una muestra de fenol de 98,0% de pureza, indicar qué masa debe ponerse a reaccionar para obtener igual masa de producto.

27_ Se desean obtener 100 dm^3 de cloro gaseoso a 23,0°C y 760 mm Hg, haciendo reaccionar pirolusita (mineral que contiene 80,0% de MnO_2), con exceso de solución de HCl 10,5 M, según:

$$MnO_2\,(s) + 4\,HCl\,(aq) \longrightarrow MnCl_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) + Cl_2\,(g)$$

El rendimiento de la reacción es 87,0%. Calcular:

a) la masa de pirolusita necesaria.

b) la masa de agua formada.

28_ Se hacen reaccionar 51,9 g de As_2O_3 (pureza = 95 %) con 62,5 cm^3 de una solución de HBr 64,8% m/v, de acuerdo con la ecuación:

$$As_2O_3\ (s) + 6\ HBr\ (aq) \longrightarrow 2\ AsH_3\ (g) + 3\ Br_2O\ (g)$$

Los gases producidos por la reacción (80 % de rendimiento) se reciben a 177°C en un recipiente rígido donde la presión parcial del Br_2O (g) es 1,08 atm.

a) Calcular el volumen del recipiente en el que se reciben los gases formados.
b) Calcular la presión total que soporta dicho recipiente.
c) Calcular el número total de átomos de hidrógeno contenidos en los productos obtenidos.
d) Calcular qué masa y de qué reactivo, quedaría sin reaccionar si el rendimiento fuese 100 %.
e) Indicar si la masa de productos obtenidos aumenta, si en iguales condiciones se emplea una solución más concentrada de HBr.

29_ Una muestra impura de 706 g de Cu (75,0% de pureza) se hace reaccionar con 60,0 dm^3 de una solución 0,500 M de HNO_3, con un rendimiento de 90,0% por pérdidas mecánicas, según:

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 2\ NO\ (g) + 3\ Cu(NO_3)_2 + 4\ H_2O$$

El NO gaseoso desprendido es recogido en un recipiente de 61,5 dm^3 a 27,0°C y 1520 mmHg.

a) Identificar el reactivo limitante.
b) Calcular la masa que queda sin reaccionar del reactivo que se halla en exceso.
c) Calcular la cantidad de sal obtenida.
d) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el H_2O formada.
e) Indicar si la masa de productos obtenidos aumenta, si se emplea el mismo volumen de una solución más concentrada de HNO_3 sin modificar las demás condiciones.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

4_ a) 119 g b) 1,50 mol c) 8,20 dm^3

5_ a) 13,3 m^3 b) 9,70 kg

6_ a) 2,98 mol b) 222 g

7_ a) 18,2 g b) 39,0 g

8_ 140 g

9_ a) 7 b) manteca: 600 g c) 10 kg harina y 5 docenas de huevos

11_ II

12_ a) 0,50 mol de SiO_2 b) 60,2 g

13_ a) 19,0 dm^3 b) 13,4 dm^3 de CO_2 y 10,8 g de agua

14_ a) 90,0% b) 0,900 mol c) 8,10 g d) $5,42 \times 10^{23}$ iones

15_ a) 0,500 mol b) 0,64 atm c) 1,67 m

16_ a) 90,0% b) 489 dm^3

17_ a) 80% b) 320 g

18_ a) 3,24 g b) 2016 cm^3

19_ a) 95,0 % b) 1,43 atm

20_ a) 27,0 g b) 90% c) $8,67 \times 10^{23}$

21_ a) 94,8% b) 4,14 mol c) 62,0 g de ácido sulfúrico

22_ a) 80,0% b) $2,408 \times 10^{24}$

23_ b) 3121 cm^3 c) $1,31 \times 10^{26}$ átomos

24_ a) 80,0 g NaOH b) 127 g

25_ a) 88,0 g b) 160 g c) 1,33 atm

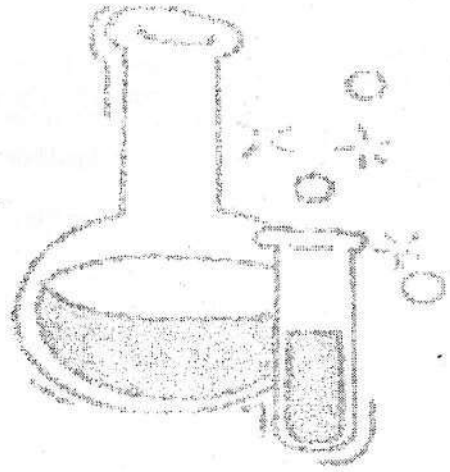
26_ a) 516 g de fenol y 165 g de formaldehído b) 527 g fenol

27_ a) 515 g b) 148 g

28_ a) 6,83 L b) 1,80 atm c) $2,40 \times 10^{23}$ d) 32,8 g As_2O_3 e) aumenta

29_ a) Cu b) 490 g c) 7,50 mol d) $1,204 \times 10^{25}$

11 EQUILIBRIO QUÍMICO



1. **INTRODUCCIÓN**
   - Concepto de equilibrio dinámico
   - Equilibrio Químico
2. **LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO**
   - Cálculos en el equilibrio químico
   - La posición de equilibrio y el valor de Kc
   - Evolución de un sistema hacia el equilibrio
3. **MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO**
   - Variación de la presión total o del volumen
   - Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos
   - Variación de la temperatura del sistema

1_INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos el concepto de equilibrio químico dinámico, la constante de equilibrio y las modificaciones de los factores que determinan el equilibrio.

Concepto de equilibrio dinámico

Si se introduce una moneda caliente en un vaso con agua fría, al cabo de cierto tiempo tanto el agua como la moneda tendrán la misma temperatura. Cuando esto ocurre el sistema formado por el agua y la moneda alcanza un estado de equilibrio térmico. A partir de ese momento, la temperatura del sistema (agua y moneda) no cambia con el transcurso del tiempo.

Decimos que un sistema cuyas propiedades macroscópicas no cambian a lo largo del tiempo, se encuentra en estado de equilibrio. El equilibrio térmico es un ejemplo de equilibrio físico. En las soluciones saturadas se establece otro tipo de equilibrio físico: el equilibrio de solubilidad. Existen también otros equilibrios físicos que se producen entre fases de una sustancia pura, en recipientes cerrados y determinadas condiciones de presión y temperatura:

- Equilibrio líquido–vapor: agua líquida en equilibrio con su vapor.
- Equilibrio sólido–líquido: hielo en equilibrio con agua líquida.
- Equilibrio sólido–vapor: naftaleno sólido en equilibrio con su vapor.

Para introducir el concepto de equilibrio dinámico, analizaremos un ejemplo del equilibrio de fases líquido–vapor. Supongamos que tenemos un recipiente cerrado que contiene agua en contacto con aire a una temperatura determinada. Durante el proceso de evaporación podemos apreciar que la presión que ejerce la fase gaseosa aumenta, hasta que a partir de un instante no cambia más con el tiempo. El sistema alcanzó un estado de equilibrio, en el cual permanece indefinidamente a menos que se cambie la temperatura.

A nivel macroscópico, todo ocurre como si el proceso de evaporación hubiera concluido. En la Figura 11.1 vemos cómo puede interpretarse este proceso a nivel molecular. Algunas moléculas del líquido que se hallan en la superficie, debido a su movimiento, tienen suficiente energía cinética para vencer las fuerzas de atracción de las otras moléculas y escapar hacia la fase gaseosa. De este modo aumenta el número de moléculas de la fase gaseosa, se eleva la presión total y crece la probabilidad de que algunas de ellas choquen con otras moléculas de los componentes del aire o del mismo vapor. Luego del choque, las moléculas de vapor pierden energía cinética y vuelven a la fase líquida, produciéndose la condensación. Este proceso continúa, hasta un instante a partir del cual el número de moléculas que escapa de la fase líquida por unidad de tiempo, es igual al que regresa, como se muestra en el tercer recipiente de la Figura 11.1:

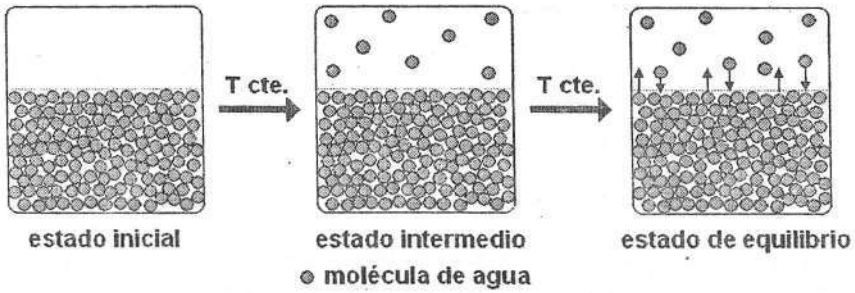


Figura 11.1: Equilibrio líquido-vapor

El sistema alcanzó un estado en el se producen simultáneamente dos procesos opuestos (evaporación y condensación). Decimos que a partir de ese instante el sistema se encuentra en un estado de **equilibrio dinámico** que representamos así:

$$H_2O\ (\text{líquida}) \rightleftarrows H_2O\ (\text{vapor})$$

La doble flecha indica que el sistema está en estado de equilibrio dinámico y que ambos procesos (directo e inverso) ocurren simultáneamente y con igual rapidez. En el equilibrio, el número de moléculas de la fase gaseosa permanece constante y la presión que ejercen también.

Equilibrio dinámico

Una vez que el sistema agua - vapor alcanzó el equilibrio, retiramos una pequeña cantidad de H_2O de la fase líquida y la sustituimos por la misma cantidad de ^3H_2O cuyas moléculas contienen tritio (^3H), que es un isótopo radiactivo del hidrógeno. Al cabo de cierto tiempo la fase gaseosa presenta radiactividad, lo cual indica que en el equilibrio hay intercambio entre las moléculas de líquido y de vapor, sin que se perciban cambios a nivel macroscópico. Esto prueba que el equilibrio establecido es dinámico.

Equilibrio Químico

En las reacciones químicas estudiadas anteriormente hemos supuesto que eran completas, es decir, que ocurrían hasta que por lo menos uno de los reactivos se consumía totalmente. Estas reacciones, como las de combustión o de neutralización, son prácticamente irreversibles y se indican separando los reactivos de los productos con una flecha única. Por ejemplo, la neutralización del HCl con NaOH se representa por:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

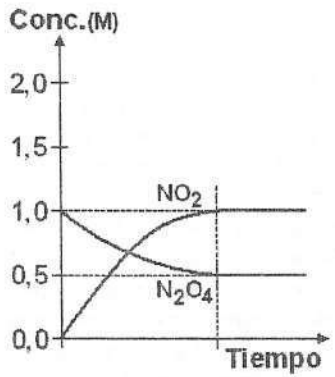
En estas reacciones, los productos formados no reaccionan entre sí, por lo cual una vez agotado el reactivo limitante el proceso concluye. Sin embargo, esto no es así para la mayoría de las reacciones químicas. Con frecuencia los reactivos sólo se convierten parcialmente en productos. En otras palabras, la reacción ocurre hasta alcanzar un punto de equilibrio antes que el reactivo limitante se consuma totalmente.

Consideremos, por ejemplo, la reacción de descomposición de tetróxido de dinitrógeno gaseoso (N_2O_4), incoloro, en dióxido de nitrógeno gaseoso (NO_2), de intenso color marrón rojizo. La ecuación que representa el proceso es:

$$N_2O_4\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

incoloro — *marrón rojizo*

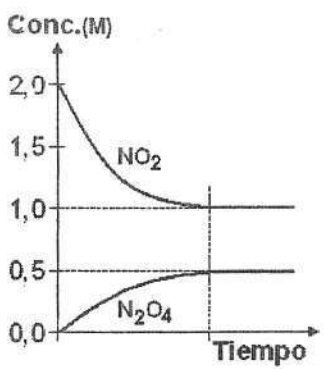
Coloquemos 1 mol de N_2O_4 (g) en un recipiente rígido de 1 dm^3 a 134°C, con el objeto de producir su descomposición en NO_2 (g). La concentración molar inicial de N_2O_4 es 1,00 M, que representamos: $[N_2O_4] = 1{,}00$ M. Luego de transcurrido cierto tiempo, se observa que el sistema inicialmente incoloro va tomando un color rojizo, lo que indica la presencia de NO_2, y puede verificarse que en el sistema hay cantidades apreciables de las dos sustancias.



Si representamos los valores obtenidos de las concentraciones del reactivo y del producto en función del tiempo en un par de coordenadas cartesianas, obtenemos un gráfico como se muestra en la figura de la izquierda. A medida que la reacción progresa la concentración del reactivo (N_2O_4) disminuye y la del producto (NO_2) aumenta, hasta que llega un momento en que la concentración de N_2O_4 es 0,500 M y la de NO_2 es 1,00 M. A partir de ese instante las concentraciones de ambas sustancias no cambian con el tiempo. Todo ocurre como si, al menos a nivel macroscópico, la reacción se hubiera detenido. Decimos que en ese instante el sistema ha alcanzado un estado de **equilibrio químico**. El sistema permanece indefinidamente en ese estado sin cambiar su composición, a menos que se modifiquen las condiciones de presión y temperatura.

Análogamente, si efectuamos una experiencia en las mismas condiciones, pero partiendo de dos moles de NO_2, con el transcurso del tiempo se va formando N_2O_4, según:

$$\underset{\textit{marrón rojizo}}{2\ NO_2\ (g)} \longrightarrow \underset{\textit{incoloro}}{N_2O_4\ (g)}$$



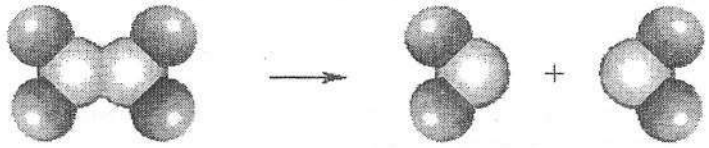
Si representamos gráficamente las concentraciones de ambas sustancias en función del tiempo, obtenemos un gráfico como el de la izquierda, en el que la concentración del reactivo (NO_2) disminuye hasta 1,0 M y la del producto (N_2O_4) aumenta hasta 0,50 M. A partir de ese momento el sistema alcanza un estado de equilibrio químico, en el cual las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes.

En ambos gráficos vemos que el estado final es el mismo, es decir, las concentraciones finales tanto de NO_2 como de N_2O_4 son las mismas en ambas experiencias. Esto significa que en las mismas condiciones, la composición final del sistema en equilibrio es la misma, independientemente del sentido en el que se produjo la reacción.

Aquí cabe preguntarse si la reacción ha concluido es decir, si a nivel molecular ya no se producen cambios, o bien si las moléculas de reactivos y productos siguen intercambiándose constantemente. Para responder estas preguntas, interpretaremos la reacción desde el punto de vista submicroscópico. En una muestra de N_2O_4 (g) las moléculas chocan continuamente entre sí fragmentándose y generando moléculas de NO_2 (g), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$N_2O_4\ (g) \longrightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

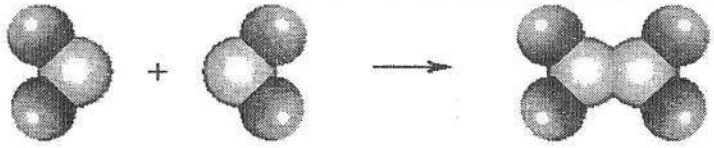
Esta reacción se puede representar a nivel molecular mediante el siguiente modelo:



Una vez que aparecen moléculas de NO_2 (g), comienza a ocurrir la reacción opuesta. Es decir, como consecuencia de los choques, dos moléculas de NO_2 se unen generando una molécula de N_2O_4 (g):

$$2\ NO_2\ (g) \longrightarrow N_2O_4\ (g)$$

Esta situación también la podemos visualizar a nivel molecular según:



La fragmentación de las moléculas de N_2O_4 produce NO_2 y al mismo tiempo las colisiones entre éstas generan nuevamente N_2O_4. En la reacción directa la concentración de N_2O_4 decrece y la de NO_2 va aumentando progresivamente. Pero a medida que la concentración de esta última aumenta, la reacción inversa ocurre con mayor frecuencia. Llega un punto en que las concentraciones de ambas especies son tales que las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales. Un sistema que alcanza estas condiciones se dice que está en estado de **equilibrio químico dinámico**, caracterizado porque las moléculas individuales siguen reaccionando continuamente aunque a nivel macroscópico no se registra un cambio neto en el sistema.

Cuando tanto la reacción directa como la inversa se producen en magnitud apreciable, y el sistema alcanza un estado de equilibrio químico, decimos que la reacción es reversible. Estas reacciones se representan separando los reactivos de los productos mediante una doble flecha, que indica que ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma velocidad:

$$N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$$

Por convención, en la ecuación que representa cualquier reacción reversible, los reactivos figuran en el miembro de la izquierda y los productos en el de la derecha.

En las reacciones reversibles, a medida que los productos se van formando reaccionan entre sí regenerando los reactivos, de modo que la reacción no se produce en forma completa en ningún sentido:

Reactivos $\rightleftarrows$ *Productos*

ESTADO DE EQUILIBRIO

- El equilibrio químico es dinámico, es decir, ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma rapidez.
- Las concentraciones de reactivos y de productos en el equilibrio no cambian con el tiempo.
- La composición final del sistema es la misma independientemente de si el equilibrio se alcanza por la reacción directa o inversa (realizadas en las mismas condiciones).

2_LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La condición de equilibrio de la reacción de descomposición y de formación del sistema $N_2O_4 - NO_2$, es descripta por la ecuación reversible:

$$N_2O_4\,(g) \rightleftarrows 2\,NO_2\,(g)$$

Una vez que la reacción alcanza el equilibrio, cabe preguntarse: ¿Podrán tomar las concentraciones de ambas sustancias valores cualesquiera o existe entre ellas alguna relación que las vincule? En otras palabras ¿la composición del sistema en equilibrio es única?

Para contestar esta pregunta consideremos cuatro experiencias realizadas a la misma temperatura de 134°C, partiendo de diferentes concentraciones molares iniciales de N_2O_4, hasta que se alcanza el equilibrio:

Las concentraciones registradas en el cuadro son molares en el equilibrio y se indican con corchetes.

Experiencia	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[NO_2]/[N_2O_4]$	$[NO_2]^2/[N_2O_4]$
1	0,5000	1,0000	2,0000	2,0000
2	0,1910	0,6180	3,2356	1,9996
3	0,0468	0,3064	6,5470	2,0060
4	0,0146	0,1708	11,6986	1,9981

Como podemos observar, cuando la $[NO_2]$ y la $[N_2O_4]$ disminuyen, la relación $[NO_2]/[N_2O_4]$ aumenta y el cociente $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ es constante (dentro del error experimental).

Esta relación de concentraciones cuyo valor es constante a una temperatura determinada e independiente de la manera en que se alcanzó el equilibrio se denomina **constante de equilibrio** y se simboliza **Kc**.

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \text{constante} = Kc = 2{,}00$$

Del mismo modo para la reacción representada por:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g)$$

se verifica que la relación entre las concentraciones de reactivos y productos que permanece constante cuando la reacción alcanza el estado de equilibrio es:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Examinando numerosas reacciones, la experiencia muestra que los resultados pueden generalizarse, y que para cualquier reacción representada por una ecuación de la forma:

$$a\,A + b\,B + \cdots \rightleftarrows r\,R + s\,S + \cdots$$

se tiene una expresión para la constante de equilibrio dada por:

$$Kc = \frac{[R]^r \cdot [S]^s \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \ldots}$$

Esta es la expresión matemática de la ley del equilibrio químico, es completamente general y puede ser aplicada a cualquier reacción química que alcanza el equilibrio. Las concentraciones de las sustancias que aparecen en esta expresión son finales, es decir son las concentraciones después que el sistema alcanza el equilibrio y se expresan en mol/dm^3. De este modo, el valor de Kc es único y no es necesario expresar sus unidades.

Como la expresión de la constante de equilibrio depende de los coeficientes estequiométricos de la ecuación, por convención, se la escribe con la menor relación de coeficientes enteros.

Cuando todas las sustancias que intervienen en la reacción son gases, es más conveniente medir sus presiones parciales en lugar de sus concentraciones. En estos casos, la expresión de la constante de equilibrio puede escribirse en función de las presiones parciales de cada sustancia expresadas en atmósferas, y la constante se simboliza **Kp.** Por ejemplo, para la ecuación:

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) + \cdots \rightleftarrows r\,R\,(g) + s\,S\,(g) + \cdots$$

$$Kp = \frac{(pR)^r\,(pS)^s \ldots}{(pA)^a\,(pB)^b \ldots}$$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Como por convención siempre usamos las mismas unidades tanto para la concentración (mol/dm^3) como para la presión (atm), las unidades de las constantes de equilibrio (Kc y Kp) pueden suprimirse.

- La expresión de la constante corresponde a la ecuación balanceada.
- En el numerador de la expresión de la constante de equilibrio sólo hay concentraciones (o presiones) de productos mientras que el denominador sólo contiene concentraciones (o presiones) de reactivos.
- El valor de la constante de equilibrio de una reacción determinada sólo depende de la temperatura del sistema y no de las concentraciones o presiones de reactivos y/o productos.
- El valor de la constante de equilibrio, a una temperatura determinada, es único aunque las composiciones del sistema en equilibrio sean distintas.
- Las concentraciones o presiones de reactivos y productos que figuran en las expresiones de Kc y de Kp, son de equilibrio y por convenio se expresan en mol/dm^3 o en atm, respectivamente.
- Los valores de Kc y de Kp se expresan sin unidades.

Relación entre Kc y Kp

Entre las reacciones de equilibrio que se producen en fase gaseosa, podemos distinguir aquellas que ocurren sin cambio en el número de moléculas entre reactivos y productos de las que sí presentan cambios. Entre las primeras tenemos, por ejemplo, la reacción de formación del HI (g), representada por:

$$\underset{\textit{2 moléculas}}{H_2\,(g) + I_2\,(g)} \rightleftarrows \underset{\textit{2 moléculas}}{2\,HI\,(g)}$$

Como podemos observar, en esta ecuación la suma de las moléculas de los reactivos que intervienen es 2, y se producen en total dos moléculas de productos. Si definimos el cambio (Δn) que se produce entre el número de moléculas de productos y de reactivos en una reacción, como:

$$\Delta n = \Sigma n\,(\text{productos}) - \Sigma n\,(\text{reactivos})$$

para esta reacción es $\Delta n = 2 - 2 = 0$. Siempre se obtiene este resultado para las reacciones en las que no hay cambio en el número de moléculas.

Otros ejemplos de reacciones en que $\Delta n = 0$, son la síntesis del NO y la obtención del H_2, "gas de agua", representadas por:

$$\underset{\textit{2 moléculas}}{N_2\,(g) + O_2\,(g)} \rightleftarrows \underset{\textit{2 moléculas}}{2\,NO\,(g)}$$

$$\underset{\textit{2 moléculas}}{CO\,(g) + H_2O\,(g)} \rightleftarrows \underset{\textit{2 moléculas}}{CO_2\,(g) + H_2\,(g)}$$

Entre las reacciones que ocurren con cambios en el número de moléculas, podemos señalar la reacción de descomposición del N_2O_4 donde $\Delta n = 2 - 1 = 1$, según:

$$\underset{\textit{1 molécula}}{N_2O_4\,(g)} \rightleftarrows \underset{\textit{2 moléculas}}{2\,NO_2\,(g)}$$

o la síntesis del NH_3, en la cual $\Delta n = 2 - 4 = -2$, de acuerdo con:

$$\underset{\textit{4 moléculas}}{N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g)} \rightleftarrows \underset{\textit{2 moléculas}}{2\,NH_3\,(g)}$$

Para una reacción determinada llevada a cabo a una temperatura T, las constantes Kc y Kp están relacionadas entre sí por la expresión:

$$Kp = Kc\,(RT)^{\Delta n}$$

En las reacciones que ocurren sin cambio en el número de moléculas, $\Delta n = 0$ y Kp = Kc.

Donde R es el valor 0,082 de la constante de los gases, T es el valor de la temperatura absoluta y Δn según la reacción puede ser positivo, negativo o cero.

Cálculos en el equilibrio químico

El tratamiento cuantitativo de reacciones en equilibrio, normalmente involucra la determinación de:

- el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura, conociendo la composición del sistema en equilibrio.
- la composición del sistema en equilibrio a una temperatura determinada, conociendo el valor de la constante a esa temperatura.

Cálculo del valor de constantes de equilibrio

El cálculo del valor de una constante de equilibrio requiere el conocimiento de las concentraciones en el equilibrio de todas las especies que intervienen en la reacción.

Ejemplo 11.1
La reacción entre el H_2 (g) y el I_2 (g) para formar HI (g), puede representarse por la ecuación:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g)$$

Una mezcla gaseosa de 0,50 mol de H_2, 0,50 mol de I_2 y 3,50 mol de HI se encuentra en equilibrio a 450°C. Calcular el valor de Kc a dicha temperatura.

Resolución
En primer lugar planteamos la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2]\times[I_2]}$$

Como la concentración molar de una sustancia es el cociente entre la cantidad en moles y el volumen en dm^3 (M = n/V), la concentración molar de cada componente en el equilibrio, es:

$[H_2] = nH_2/V \qquad [I_2] = nI_2/V \qquad [HI] = nHI/V$

Si ahora reemplazamos en la expresión de Kc, obtenemos:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2]\times[I_2]} = \frac{(nHI/V)^2}{nH_2/V \times nI_2/V} = \frac{n^2HI}{nH_2 \times nI_2}$$

Como podemos apreciar, la expresión de Kc queda únicamente en función de los moles de cada sustancia en el equilibrio. Esto ocurre en todas las reacciones que se producen sin cambio en el número de moléculas y en estos casos no es necesario conocer el volumen del recipiente para calcular el valor de Kc.
Reemplazando por los datos del enunciado obtenemos:

$$Kc = \frac{n^2HI}{nH_2 \times nI_2} = \frac{3{,}50^2}{0{,}50 \times 0{,}50} = 49{,}0 \qquad \mathbf{Kc = 49{,}0}$$

Ejemplo 11.2
En un recipiente de 10,0 dm^3 se introducen 9,20 kg de N_2O_4 (g) a 134°C. Se deja que el sistema alcance el equilibrio representado por:

$$N_2O_4\,(g) \rightleftarrows 2\,NO_2\,(g)$$

y se encuentra que se han formado 40,0 moles de NO_2 (g).

a) Calcular el valor de Kc.

b) Representar gráficamente la concentración molar de cada especie en función del tiempo.

c) Calcular el valor de Kp.

Resolución

a) La expresión de Kc para esta reacción es:

$$Kc = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{n^2_{NO_2} / V^2}{n_{N_2O_4} / V} = \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} \frac{1}{V}$$

Como la masa molar del N_2O_4 es 92,0 g/mol, el número inicial de moles de N_2O_4 es:

$n_{N_2O_4} = \frac{9200\,g}{92\,g/mol} = 100\,mol$, mientras que el de NO_2 es cero.

La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de N_2O_4 que se descompone se forman dos de NO_2. Si suponemos que cuando el sistema alcanza el equilibrio, desaparecen x moles de N_2O_4, planteamos:

Ecuación	N_2O_4 (g)	$\rightleftarrows$	2 NO_2 (g)
moles iniciales	100		0
moles en equilibrio	100 – x		2x

Por lo tanto, luego que el sistema alcanzó el equilibrio quedan (100 – x) mol de N_2O_4 y se formaron 2x mol de NO_2. Como se formaron 40 moles de NO_2, resulta:

2x = 40 y x = 20. Los moles de N_2O_4 que quedan en el equilibrio son:

100 – 20 = 80.

Reemplazando en la expresión de Kc se obtiene su valor:

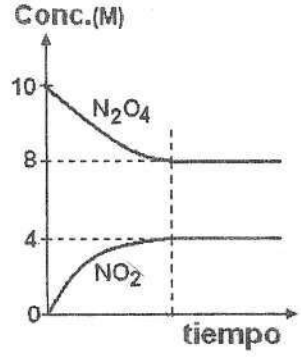
$$Kc = \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} \frac{1}{V} = \frac{40^2}{80} \frac{1}{10} = 2{,}00 \qquad \mathbf{Kc = 2{,}00}$$

b) La concentración molar de cada sustancia va variando desde el instante inicial hasta que el sistema alcanza el equilibrio:

$[N_2O_4]$ inicial = 100 mol/10 L = 10 M ; $[N_2O_4]$ equilibrio = 80 mol/10 L = 8,0 M

$[NO_2]$ inicial = 0 M $[NO_2]$ equilibrio = 40 mol/10 L = 4,0 M

Después que el sistema alcanzó el equilibrio las concentraciones de ambas especies permanecen constantes. En el gráfico adjunto se muestra la evolución de las concentraciones de N_2O_4 y de NO_2 con el tiempo.



c) Para obtener el valor de Kp aplicamos:
$Kp = Kc\ (RT)^{\Delta n}$ como $T = 134 + 273 = 407$ K y $\Delta n = 2 - 1 = 1$, sustituyendo obtenemos:
$Kp = 2 \times 0{,}082 \times 407 = 66{,}7$

Kp = 66,7

Cálculo de concentraciones en el equilibrio

El valor de la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura determinada, permite calcular la composición del sistema en el equilibrio a partir de las cantidades iniciales de los reactivos.

Ejemplo 11.3

En un recipiente de 100 L, se hacen reaccionar 1,00 mol de H_2 y 1,00 mol de I_2 a 450°C. El sistema evoluciona a esa temperatura formando HI, siendo el valor de Kc = 49,0. Calcular:

a) la composición molar del sistema en el equilibrio.
b) la concentración molar de HI en el equilibrio.
c) la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.

Resolución

a) Tenemos que hallar la cantidad en moles de cada componente de la reacción en el equilibrio. Sabemos que los moles iniciales de H_2 y de I_2, son:

$n\ H_2 = 1{,}00$ mol ; $n\ I_2 = 1{,}00$ mol

La ecuación que representa el equilibrio es:

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftarrows 2\ HI\ (g)$$

La estequiometría de esta reacción dice que por cada mol de H_2 que reacciona con un mol de I_2, se forman 2 moles de HI. Suponiendo que cuando el sistema alcanzó el equilibrio, reaccionaron x moles de H_2 y x de I_2 podemos escribir:

Ecuación	H_2 (g) + I_2 (g)	$\rightleftarrows$	2 HI (g)
moles iniciales	1,00	1,00	0
moles en equilibrio	1,00 – x	1,00 – x	2 x

La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2]\times[I_2]} = \frac{(nHI/V)^2}{nH_2/V \times nI_2/V} = \frac{n^2HI}{nH_2 \times nI_2}$$

Si reemplazamos por los moles en el equilibrio obtenemos:

$$Kc = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 49{,}0$$

Si ahora extraemos la raíz cuadrada en ambos miembros resulta:

$$\sqrt{\frac{4x^2}{(1-x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea} : \frac{2x}{1-x} = 7$$

Si despejamos es: $2x = 7(1 - x) = 7 - 7x$ y $9x = 7$; $x = 7/9 = 0{,}777$ mol. Por lo tanto la composición del sistema en equilibrio es:
n H_2 = n I_2 = 1,00 – 0,777 = **0,222 mol**
n HI = 2x = **1,55 mol**

b) Conocido los moles de HI en el equilibrio y sabiendo que el volumen es 100 L, resulta: [HI] = 1,55 mol/100 L = **0,0155 M**.

c) Como se trata de una mezcla gaseosa, para calcular la presión total podemos aplicar la ecuación general del gas ideal:

$$P_T = \frac{n_T RT}{V}$$

donde n_T es la suma de los moles de todos los componentes en el equilibrio. Es decir:
n_T = 0,222 mol + 0,222 mol + 1,55 mol = 1,994 mol

Reemplazando resulta: $P_T = \frac{1{,}994 \times 0{,}082 \times 723}{100}\,\text{atm} = 1{,}18\,\text{atm}$

Como partimos de 2 moles de reactivos y no hay cambio en el número de moles en la reacción, el número total de moles en el equilibrio debe ser 2. Obtuvimos 1,994 por los redondeos en las cuentas intermedias.

Ejemplo 11.4
En un recipiente de 10,0 L se introducen 1,00 mol de PCl_3 (g) y 2,00 mol de Cl_2 (g). Se calienta el sistema hasta 250°C y se deja que alcance el equilibrio:

$$PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftarrows PCl_5\,(g) \qquad Kc = 24{,}0$$

Calcular:
a) la composición molar del sistema en el equilibrio.
b) la concentración molar de PCl_3 en el equilibrio.
c) la presión parcial de cada gas en el equilibrio.
d) el valor de Kp.

Resolución

a) La expresión de Kc para esta reacción es:

$$Kc = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]\cdot[Cl_2]} = \frac{nPCl_5/V}{nPCl_3 \times nCl_2/V^2} = \frac{nPCl_5 \times V}{nPCl_3 \times nCl_2} = 24{,}0$$

La estequiometría de esta reacción indica que por cada mol de PCl_3 y de Cl_2 que reaccionan se produce un mol de PCl_5. Si x es la cantidad en moles de PCl_3 y también de Cl_2 que reaccionaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio, podemos escribir:

Ecuación	PCl_3 (g)	+	Cl_2 (g)	$\rightleftarrows$	PCl_5 (g)
moles iniciales	1,00		2,00		0
moles de equilibrio	1–x		2–x		x

Sustituyendo en la expresión de Kc:

$$Kc = \frac{nPCl_5 \times V}{nPCl_3 \times nCl_2} = \frac{x \times 10}{(1-x)(2-x)} = \frac{10\,x}{2 - x - 2x + x^2} = 24\text{, luego:}$$

$10\,x = 24\,(2 - 3\,x + x^2) = 48 - 72\,x + 24\,x^2$. Reordenando resulta:
$24\,x^2 - 82\,x + 48 = 0$. Esta es una ecuación de segundo grado cuya resolución viene dada por:

La ecuación de segundo grado:
$ax^2 + bx + c = 0$
tiene dos soluciones que se calculan usando la fórmula:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{82 \pm \sqrt{82^2 - 4 \times 24 \times 48}}{2 \times 24} = \frac{82 \pm 46}{48}\text{, de aquí surgen dos valores de x:}$$

$x_1 = 2{,}67$ mol y $x_2 = 0{,}75$ mol. De estos dos valores debemos descartar el primero, ya que si partimos de 1 mol de PCl_3, nunca pudieron reaccionar 2,67.

La composición molar del sistema en equilibrio es:
n PCl_5 = x = **0,75 mol**
n PCl_3 = 1 – x = **0,25 mol**
n Cl_2 = 2 - x = **1,25 mol**

b) Una vez obtenidos los moles de cada componente de la mezcla gaseosa en el equilibrio, la concentración de cada una de ellos se obtiene según:
[PCl_5] = 0,75 mol/10 L= **0,075 M**
[PCl_3] = 0,25 mol /10 L = **0,025 M**
[HI] = 1,25 mol /10 L = **0,125 M**

c) Para calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio usamos la ecuación general del gas ideal, con T = 523 K y V = 10,0 L.

$$pPCl_5 = nPCl_5 \frac{RT}{V} = 0{,}750 \frac{0{,}082 \times 523}{10} \text{ atm} = 3{,}22 \text{ atm}$$

$$pPCl_3 = nPCl_3 \frac{RT}{V} = 0{,}250 \frac{0{,}082 \times 523}{10} \text{ atm} = 1{,}07 \text{ atm}$$

$$pCl_2 = nCl_2 \frac{RT}{V} = 1{,}25 \frac{0{,}082 \times 523}{10} \text{ atm} = 5{,}36 \text{ atm}$$

d) El valor de Kp se calcula reemplazando en la expresión:

$$Kp = \frac{p(PCl_5)}{p(PCl_3)p(Cl_2)} = \frac{3{,}22}{1{,}07 \times 5{,}36} = 0{,}561$$

También podemos obtener este valor empleando la ecuación:
$Kp = Kc\ (RT)^{\Delta n}$ donde $\Delta n = 1 - 2 = -1$.
$Kp = 24\ (0{,}082 \times 523)^{-1} =$ **0,560**

Ejemplo 11.5
En un recipiente rígido de 3,00 L se introducen simultáneamente un mol de hidrógeno, un mol de iodo y un mol de ioduro de hidrógeno a 450°C. El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio representado por:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g) \qquad Kc\ (450°C) = 49{,}0$$

Calcular la concentración de cada especie en el equilibrio.

Resolución
A diferencia de los ejemplos anteriores, aquí se ponen a reaccionar todas las especies que intervienen en la reacción. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si llamamos x a los moles de hidrógeno y de iodo que reaccionaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio, escribimos:

Ecuación	$H_2\,(g)$ +	$I_2\,(g)$ $\rightleftarrows$	$2\,HI\,(g)$
moles iniciales	1,00	1,00	1,00
moles en equilibrio	1,00 – x	1,00 – x	1,00 + 2 x

La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2]\times[I_2]} = \frac{(nHI/V)^2}{nH_2/V \times nI_2/V} = \frac{n^2HI}{nH_2 \times nI_2}$$

Si reemplazamos por los moles en el equilibrio obtenemos:

$$Kc = \frac{(1+2x)^2}{(1-x)^2} = 49{,}0$$

Si ahora extraemos la raíz cuadrada en ambos miembros resulta:

$$\sqrt{\frac{(1+2x)^2}{(1-x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea:} \quad \frac{1+2x}{1-x} = 7$$

$1 + 2x = 7 - 7x \qquad 9x = 6 \quad y \quad x = 6/9 = 0{,}67$
La composición molar del sistema en equilibrio es:
$n\ H_2 = n\ I_2 = 1{,}00 - x = 1{,}00 - 0{,}67 = 0{,}33$ mol
$n\ HI = 1 + 2x = 1 + 2 \times 0{,}67 = 2{,}34$ mol

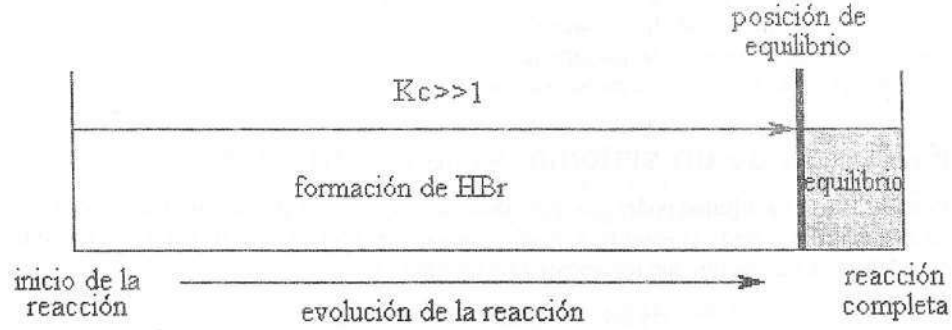
Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:
$[H_2] = [I_2] = 0{,}33$ mol/3 L = **0,11 M**
[HI] = 2,34 mol/3 L = **0,78 M**

La posición de equilibrio y el valor de Kc

Los valores de las constantes de equilibrio (Kc) varían dentro de un amplio rango, dependiendo de la naturaleza de la reacción y de la temperatura a la que se lleva a cabo. Un valor grande de Kc (mucho mayor que 1) indica que en el equilibrio las concentraciones de los productos son mucho mayores que las de los reactivos. Por ejemplo, la reacción entre H_2 (g) y Br_2 (g) para formar HBr (g) a 25°C, tiene un valor enorme de Kc:

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HBr\,(g) \qquad Kc = \frac{[HBr]^2}{[H_2]\times[Br_2]} = 5{,}40\times10^{18}$$

En la expresión de Kc, la concentración del producto figura en el numerador y como el valor de Kc es muy grande, la composición del sistema en equilibrio tiene gran cantidad de HBr, y muy pequeñas cantidades de H_2 y Br_2. En otras palabras, el valor tan elevado de Kc indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio hay gran cantidad de producto, es decir, la reacción ocurre casi completamente. Decimos que la posición del equilibrio "está desplazada" hacia la formación de los productos, o sea hacia la derecha.

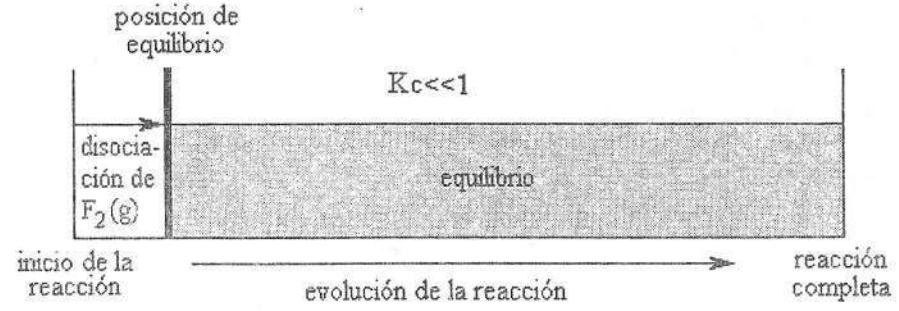


La reacción evoluciona hasta alcanzar el equilibrio y nunca llega a ser completa.

Por el contrario, un valor pequeño de Kc significa que las concentraciones de los productos en equilibrio son mucho menores que las de los reactivos. Consideremos por ejemplo, la reacción de disociación a 25,0°C de flúor en sus átomos constitutivos:

$$F_2\,(g) \rightleftarrows 2\,F\,(g) \qquad Kc = \frac{[F]^2}{[F_2]} = 2{,}10 \times 10^{-22}$$

Como podemos observar, el valor de Kc es sumamente pequeño (mucho menor que 1) y esto indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio está constituido casi enteramente por F_2. Hay muy pequeñas cantidades de átomos de F. Decimos que la posición de equilibrio está desplazada hacia los reactivos, es decir, hacia la izquierda.



El valor de la constante de equilibrio es una medida de la tendencia a producir la reacción completa, es decir, cuanto mayor es su valor, el equilibrio está más desplazado hacia los productos y viceversa.

EL VALOR DE KC

El valor de Kc da idea de cuál de las dos reacciones, directa o inversa, predomina.

- Si Kc >>1 está favorecida la reacción directa.
- Si Kc <<1 está favorecida la reacción inversa.
- Si Kc ≅ 1 no está favorecida ninguna de las dos reacciones.

Evolución de un sistema hacia el equilibrio

Resulta de mucha utilidad poder predecir hacia dónde evolucionará un sistema reaccionante que aún no ha alcanzado el equilibrio. Analicemos la reacción entre el H_2 (g) y el I_2 (g), que produce HI (g). La ecuación que representa este proceso es:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g)$$

y la expresión de Kc es:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$$

Podemos definir una relación similar denominada **cociente de reacción** (Qc), para concentraciones molares de reactivos y productos, en un estado cualquiera distinto del equilibrio, como:

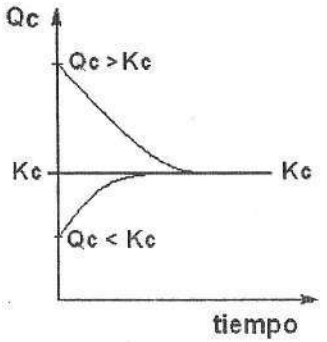
$$Qc = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}}$$

Donde con la letra C indicamos las concentraciones correspondientes a un estado de no equilibrio, en un instante cualquiera. En el numerador de la expresión de Qc se encuentran las concentraciones de los productos y en el denominador las de los reactivos.

Como el sistema evoluciona hasta alcanzar el estado de equilibrio, el valor de Qc irá variando a medida que ocurre la reacción, hasta coincidir con el valor de Kc.

Mientras que a una temperatura determinada, la constante de equilibrio tiene un valor único, el cociente de reacción para un sistema reaccionante que no está en equilibrio puede tomar cualquier valor, y varía con el tiempo.

Si en un instante dado el valor de Qc es mayor que Kc, el sistema evolucionará disminuyendo el valor de Qc. Por lo tanto, disminuye la concentración de productos y aumenta la de los reactivos favoreciendo la reacción inversa. Si por el contrario el valor de Qc es menor que Kc, el sistema evolucionará hacia los productos, aumentando el valor de Qc y favoreciendo la reacción directa.



- *Si Qc > Kc, a medida que transcurre el tiempo el valor de Qc disminuye hasta alcanzar el valor de Kc.*
- *Si Qc < Kc, el valor de Qc aumenta hasta alcanzar el valor de Kc*

EVOLUCIÓN DEL SISTEMA

El sentido en el cual se produce una reacción depende de la relación entre Qc y Kc, de acuerdo con:

- Si Qc < Kc, el sistema evoluciona de izquierda a derecha, para formar productos.
- Si Qc > Kc, el sistema evoluciona hacia los reactivos, es decir de derecha a izquierda.
- Si Qc = Kc, el sistema está en equilibrio.

Ejemplo 11.6

En un recipiente de 10,0 L, se ponen a reaccionar 0,500 mol de SO_3 con 1,50 mol de SO_2 y 0,250 mol de O_2 a 1000 K. La reacción que se produce está representada por:

$$2\ SO_3\ (g) \rightleftarrows 2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

El valor de Kc a dicha temperatura es: $4{,}10 \times 10^{-3}$. Predecir si se producirá la descomposición de SO_3 cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio.

Resolución

Para saber si se descompondrá o no SO_3, analizaremos hacia dónde evoluciona el sistema a partir de las cantidades iniciales dadas. Para ello debemos calcular el valor de Qc en el instante inicial y compararlo con el de Kc.

$$Qc = \frac{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{SO_3}^2}$$

Donde todas las concentraciones son las iniciales, y pueden calcularse utilizando la expresión C = n/V.

$$C_{SO_2} = 1{,}50/10\ M = 0{,}150\ M$$

$$C_{O_2} = 0{,}250/10\ M = 0{,}0250$$

$$C_{SO_3} = 0{,}500/10\ M = 0{,}0500$$

Si sustituimos en la expresión de Qc, obtenemos:

$$Qc = \frac{0{,}150^2 \cdot 0{,}025}{0{,}050^2} = 0{,}225$$

Comparando el valor de Qc con el de Kc, vemos que Qc > Kc. Esto nos indica que para llegar al estado de equilibrio, el sistema evolucionará disminuyendo el valor de Qc hasta alcanzar el de Kc. Para que ello ocurra, en la expresión de Qc debe disminuir el numerador (concentraciones de productos) y aumentar el denominador (concentraciones de reactivos). Por lo tanto, el sistema evolucionará desde los productos hacia los reactivos, es decir, no se descompondrá SO_3, sino que se formará más cantidad.

3_MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO

La composición de un sistema gaseoso en equilibrio depende de la presión, la temperatura, el volumen y las cantidades iniciales de las sustancias reaccionantes, y permanece constante a menos que se modifique alguno de estos factores. Ahora bien, ¿Qué sucede si se cambian las condiciones de un sistema en equilibrio? ¿Cómo evoluciona el sistema frente a los cambios?

Si se altera alguno de los factores que influyen en el equilibro, la composición del sistema cambiará hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Como el valor de Kc sólo depende de la temperatura, éste variará únicamente si la perturbación que se realiza implica un cambio en la temperatura del sistema. En otras palabras, si las modificaciones se realizan a temperatura constante, cambiará la composición del sistema pero no el valor de Kc.

Las perturbaciones externas más frecuentes que se efectúan sobre un sistema en equilibrio son:

- Cambio de la presión total o del volumen.
- Cambio de la cantidad de alguno de los componentes del sistema.
- Cambio de la temperatura.

En 1884 el químico francés Henri Louis Le Chatelier, enunció un principio que permite predecir en forma cualitativa cómo evolucionará un sistema que se encuentra en equilibrio cuando es sometido a una perturbación externa.

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

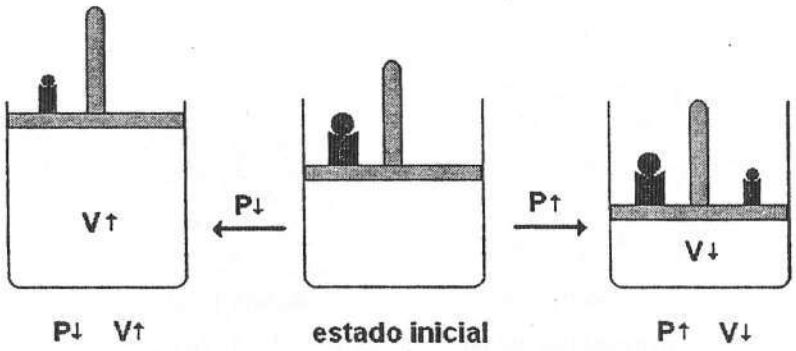
Cuando un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación externa, el sistema evolucionará en lo posible, en el sentido de disminuir el efecto de la perturbación.

El equilibrio se desplaza atenuando el efecto de la perturbación, aunque sin anularlo por completo.

Este principio es muy útil para predecir hacia dónde evolucionará un sistema en equilibrio, si se alteran algunos de los factores externos que lo afectan. Para aplicar este principio es necesario aclarar debidamente las condiciones en las que se produce la perturbación. Si a una mezcla de gases en equilibrio le agregamos cierta cantidad de una sustancia a volumen constante, se producirá un aumento de la presión. Si en cambio, el agregado lo efectuamos a presión constante se producirá un cambio en el volumen del recipiente. Si no se aclaran las condiciones en que se realizan las modificaciones, no se puede predecir cómo evolucionará el sistema utilizando el principio de Le Chatelier.

Variación de la presión total o del volumen

Consideremos un sistema gaseoso a una temperatura determinada, contenido en un recipiente provisto de una tapa móvil. Si a temperatura constante se produce un aumento de la presión externa, el volumen del recipiente disminuye. Por el contrario, una disminución de la presión provoca un aumento del volumen, como se representa en el esquema siguiente:



Un cambio en el volumen del recipiente que contiene el sistema en equilibrio afectará las concentraciones y las presiones parciales de todas las especies que intervienen en la reacción. En efecto, teniendo en cuenta que para un gas cualquiera 'i' que participa de una reacción que alcanzó el equilibrio, es: $Ci = n_i/V$ y $pi = n_iRT/V$, si cambiamos el volumen del recipiente se afectará tanto a la concentración del gas en el sistema (Ci), como a su presión parcial (pi).

Por otra parte, un cambio de la presión externa produce distintos efectos sobre la composición de un sistema en equilibrio, según el tipo de reacción. Si a temperatura constante se aumenta en la presión externa (disminución de volumen) sobre un sistema gaseoso en equilibrio, el principio de Le Chatelier indica que el sistema desplazará su posición de equilibrio para disminuir la presión. Por lo tanto, el sistema evolucionará en el sentido de disminuir el número de moléculas, y así atenuar el aumento de la presión.

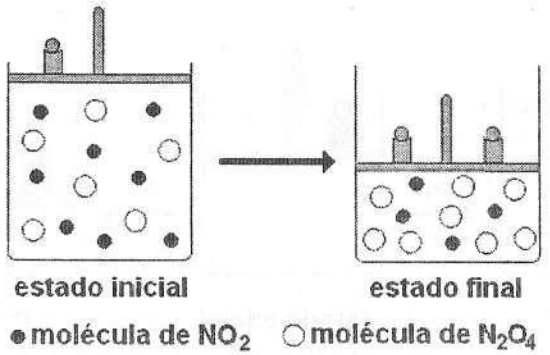
Si por el contrario se disminuye la presión externa, el volumen aumenta y la presión del sistema gaseoso disminuye. Para compensar este efecto, el sistema debe evolucionar en el sentido de aumentar el número de moléculas. Como el número de moléculas de un sistema en equilibrio depende de la naturaleza de la reacción, analizaremos cómo influye el cambio de la presión, en distintos tipos de reacciones.

- **Reacciones con cambio del número de moléculas**

Consideremos un mezcla gaseosa de N_2O_4 y NO_2 en equilibrio a cierta temperatura, representado por:

$$N_2O_4\,(g) \quad \rightleftarrows \quad 2\,NO_2\,(g) \quad \Delta n = 1$$

En esta ecuación se produce un cambio en el número total de moléculas ya que $\Delta n = 1$. Un aumento de la presión hará que el sistema evolucione en el sentido de disminuir la presión favoreciendo la reacción que disminuya el número de moléculas. El sistema evoluciona hacia la formación de N_2O_4, puesto que cada dos moléculas de NO_2 que desaparecen se forma una de N_2O_4. En otras palabras, la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hasta que el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio.



Efecto de la presión. *En el recipiente de la izquierda hay una ínfima porción de una mezcla de N_2O_4 y NO_2, compuesta por 6 moléculas de N_2O_4 y 8 moléculas de NO_2 en equilibrio a cierta temperatura. Se produce un aumento de la presión y en el recipiente de la derecha el sistema alcanzó un nuevo estado de equilibrio en el que hay menor número de moléculas (8 de N_2O_4 y 4 de NO_2).*

El aumento de la presión sobre el sistema implica una disminución del volumen, por lo tanto, las concentraciones de N_2O_4 y de NO_2 aumentan independientemente de la evolución del sistema hacia el equilibrio.

Una disminución de la presión provocará que el sistema evolucione en el sentido de aumentar la presión. Por lo tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando el número de moléculas. Paralelamente, la disminución de la presión provoca un aumento de volumen y en consecuencia las concentraciones de todas las especies disminuyen.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos sobre el sistema que acabamos de estudiar.

	Efecto sobre					
Perturbación	**posición de equilibrio**	**n (N_2O_4)**	**n (NO_2)**	**[N_2O_4]**	**[NO_2]**	**Kc**
P↑ ó V↓	←	↑	↓	↑	↑	=
P↓ ó V↑	→	↓	↑	↓	↓	=

- **Reacciones sin cambio del número de moléculas**

Consideremos la reacción de síntesis del NO, representada por:

$$\underset{\text{2 moléculas}}{N_2\,(g)} + O_2\,(g) \rightleftarrows \underset{\text{2 moléculas}}{2\,NO\,(g)}$$

En esta ecuación podemos observar que el número total de moléculas de los reactivos es 2 y el de los productos también es 2, por lo tanto: $\Delta n = 2 - 2 = 0$. El sistema no tiene posibilidad de compensar el efecto producido por una variación de la presión externa, ya que en la reacción

no se producen cambios en el número total de moléculas y la posición del equilibrio no se modifica. No obstante, dado que una modificación de la presión en forma mecánica provoca un cambio en el volumen del recipiente, se verán afectadas las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. Un aumento de la presión (P↑) produce una disminución del volumen y un aumento en las concentraciones. Una disminución de la presión (P↓) implica un aumento del volumen y todas las concentraciones bajan.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos analizados en este ejemplo.

	Efecto sobre						
Perturbación	**posición de equilibrio**	**n (N_2)**	**n (O_2)**	**n (NO)**	**[N_2O_4]**	**[NO_2]**	**Kc**
P↑ ó V↓	=	=	=	=	↑	↑	=
P↓ ó V↑	=	=	=	=	↓	↓	=

- Las modificaciones de la presión sólo afectan el equilibrio de las reacciones que ocurren con cambio del número de moléculas.
- Un aumento de la presión total favorecerá la reacción que tiende a disminuir el número total de moléculas.
- Una disminución de la presión total favorecerá la reacción que tiende a aumentar el número total de moléculas.

EFECTO DE LA PRESIÓN

El agregado de un gas inerte como el neón, que no interviene en una reacción que se encuentra en equilibrio, provoca un aumento de la presión total del sistema. Pero como el volumen no cambia, no varían las concentraciones ni las presiones parciales de ninguno de los componentes de la reacción y, por lo tanto, no se producirá un desplazamiento del equilibrio.

Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos

Consideraremos que los cambios en las cantidades de sustancia en un sistema en equilibrio, se realizan a temperatura y volumen constantes.

Si a un sistema gaseoso que se halla en equilibrio en un recipiente rígido a cierta temperatura, se le agrega un reactivo o un producto, el principio de Le Chatelier predice que el sistema evolucionará favoreciendo la reacción que lo consume. Si en cambio se extrae un reactivo o un producto, el sistema evolucionará en el sentido de la reacción que lo reponga. Así, el sistema evoluciona hacia reactivos o productos alcanzando un nuevo estado de equilibrio con otra composición.

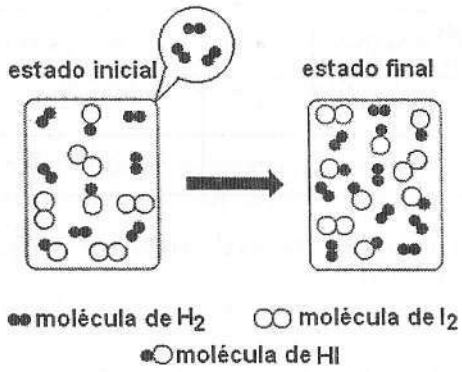
Cuando se efectúa el agregado de una sustancia gaseosa a un recipiente de volumen constante aumenta la presión. Si el agregado se hace manteniendo la presión constante, aumenta el volumen (recipiente con tapa móvil).

Consideremos, por ejemplo, la reacción de formación del HI (g), en un recipiente rígido a una determinada temperatura, representada por la ecuación:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g)$$

Si una vez alcanzado el equilibrio agregamos cierta cantidad de H_2 (reactivo) al sistema, parte del hidrógeno agregado se consume reaccionando con el I_2 formando más HI.

Consideremos una ínfima porción de este sistema en equilibrio a nivel molecular, contenido en un recipiente. Al agregarle cierta cantidad de H_2 a la misma temperatura, el sistema evoluciona hasta alcanzar otro estado de equilibrio (estado final). En la Figura 11.2 se muestran a nivel molecular dos estados de equilibrio correspondientes a la formación de HI, a una temperatura determinada. En el recipiente de la izquierda hay 6 moléculas de H_2, 4 de I_2 y 3 de HI. Se le agregan tres moléculas de H_2 y el sistema evoluciona mediante la reacción de una molécula de H_2 y una de I_2 formando 2 moléculas más de HI, como se muestra en el recipiente de la derecha.

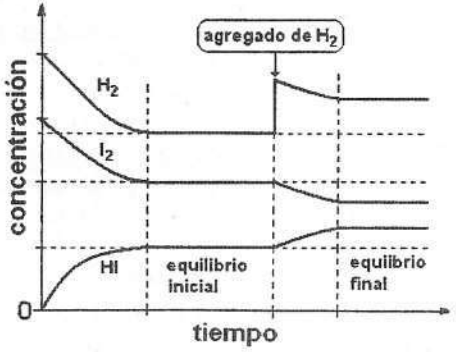


Estado inicial: 6 moléculas de H_2, 4 de I_2 y 3 de HI.
Estado final: 8 moléculas de H_2, 3 de I_2 y 5 de HI.

Figura 11.2: Modificación del equilibrio por agregado de un reactivo

La composición del sistema final ha cambiado, pero no el valor de la constante de equilibrio, ya que ésta sólo varía con la temperatura. Es importante señalar que el sistema evoluciona atenuando el efecto de la perturbación pero sin anularlo completamente. Este proceso puede visualizarse en el siguiente gráfico:

El agregado de H_2 hace que el sistema evolucione hacia los productos. Una parte del H_2 agregado reacciona con el I_2 para formar HI, alcanzando un nuevo estado de equilibrio. En el estado final la concentración de I_2 disminuyó y la de HI aumentó. El aumento de la concentración de H_2 fue atenuado.



Si en lugar de H_2 añadimos I_2 (reactivo) al sistema en equilibrio, el efecto producido será el mismo, es decir, el equilibrio se desplazará favoreciendo la formación de HI. Si en cambio agregamos cierta cantidad de HI (producto) al sistema en equilibrio, parte del HI agregado se descompondrá según la reacción que produce los reactivos. Es decir, el sistema se desplazará hacia la izquierda formando más H_2 y I_2. Si se efectúa la extracción de un reactivo o de un producto, el equilibrio se desplaza en sentido contrario a los analizados.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos que producen los cambios en las cantidades de reactivos y de productos sobre este sistema en equilibrio.

	Efecto sobre							
Perturbación	**posición de equilibrio**	**n (H_2)**	**n (I_2)**	**n (HI)**	**[H_2]**	**[I_2]**	**[HI]**	**Kc**
n (H_2)↑	⟶	↑	↓	↑	↑	↓	↑	=
n (HI)↑	⟵	↑	↑	↑	↑	↑	↑	=
n (H_2)↓	⟵	↓	↑	↓	↓	↑	↓	=
n (HI)↓	⟶	↓	↓	↓	↓	↓	↓	=

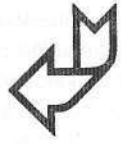
CAMBIO DE CANTIDADES

- El agregado de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los productos.
- El agregado de un producto desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- La extracción de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- La extracción de un producto desplaza el equilibrio hacia los productos

Variación de la temperatura del sistema

Como hemos visto, el valor de la constante de equilibrio Kc, depende de la temperatura. Luego, si modificamos la temperatura de un sistema en equilibrio, éste evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con otra composición y otro valor de Kc.

La experiencia muestra que en las reacciones exotérmicas el valor de la constante Kc disminuye a medida que aumenta la temperatura. Por el contrario si la reacción es endotérmica el valor de Kc aumenta cuando se eleva la temperatura. Veamos cómo podemos explicar estos hechos aplicando el principio de Le Chatelier, según la cantidad de calor intercambiado en la reacción.



Cap. 10

- **Reacciones exotérmicas**

La reacción de formación de HI (g) es exotérmica, por lo que escribimos:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \underset{endo}{\overset{exo}{\rightleftarrows}} 2\,HI\,(g) \quad (\Delta H < 0)$$

$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$	
T (°C)	Kc
300	0,1044
400	2,002
500	17,17
600	86,73
700	204,5

Valores de Kc a distintas temperaturas para la reacción de descomposición del amoníaco

La expresión de la constante de equilibrio es: $Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2]\times[I_2]}$

Si entregamos calor al sistema en equilibrio, la temperatura aumenta y según el principio de Le Chatelier el sistema evolucionará en el sentido de favorecer la reacción que absorbe calor, es decir, hacia la izquierda. Por lo tanto, disminuye la cantidad de HI y aumentan las de I_2 e H_2, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, con un menor valor de Kc. En la expresión de Kc el numerador disminuye y el denominador aumenta y en consecuencia el valor de Kc será menor que el inicial.

Si en cambio, enfriamos el sistema, la temperatura baja y el equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción que libera calor, es decir hacia la derecha. Esto favorece la formación de mayor cantidad de HI disminuyendo las de los reactivos y aumentando el valor de Kc.

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

	Efecto sobre							
Perturbación	**posición de equilibrio**	**n (H_2)**	**n (I_2)**	**n (HI)**	**[H_2]**	**[I_2]**	**[HI]**	**Kc**
T↑	←	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓
T↓	→	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑

• Reacciones endotérmicas

Un ejemplo de reacción endotérmica lo constituye la formación de NO (g) a partir de N_2 (g) y O_2 (g), según:

$$N_2\,(g) + O_2\,(g) \underset{exo}{\overset{endo}{\rightleftarrows}} 2\,NO\,(g) \qquad (\Delta H > 0)$$

La expresión de la constante de equilibrio es $Kc = \frac{[NO]^2}{[N_2]\times[O_2]}$

Un aumento de la temperatura del sistema, desplazará el equilibrio hacia la derecha, absorbiendo calor, aumentando la cantidad de NO formado y el valor de Kc. Si en cambio la temperatura disminuye, la posición del equilibrio se desplazará hacia la izquierda, descomponiéndose el NO, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con un menor valor de Kc.

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

Catalizadores:
La adición de un catalizador a un sistema en equilibrio acelera tanto la reacción directa como la inversa. Esto significa que aumenta la velocidad con que el sistema alcanza el equilibrio, pero no tiene influencia alguna sobre la composición del sistema, ni sobre el valor de la constante de equilibrio (el estado de equilibrio no se afecta por el agregado del catalizador).

	Efecto sobre							
Perturbación	posición de equilibrio	n (N_2)	n (O_2)	n (NO)	[N_2]	[O_2]	[NO]	Kc
T↑	⟶	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑
T↓	⟵	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓

Finalmente, podemos concluir que los efectos que produce la variación de la temperatura de un sistema en equilibrio, deben analizarse en función del calor intercambiado en el proceso.

EFECTO DE LA TEMPERATURA

- Un aumento de la temperatura de un sistema en equilibrio siempre favorece la reacción endotérmica.

- Una disminución de la temperatura del sistema en equilibrio siempre favorece la reacción exotérmica.

Ejemplo 11.7: Ejercicio integrador

En un recipiente provisto de tapa móvil, se ponen a reaccionar 0,500 mol de SO_2 con 0,200 mol de O_2 y 0,500 mol de SO_3 a 1000 K y una presión total de 2,00 atm. La reacción que se produce está representada por:

$$2\ SO_2\ (g)\ +\ O_2\ (g)\ \rightleftarrows\ 2\ SO_3\ (g) \qquad \Delta H < 0$$

El valor de Kc a 1000 K es 246.

a) Determinar si el sistema está en equilibrio.
b) Indicar hacia dónde evoluciona el sistema si a temperatura constante se duplica la presión.
c) Indicar cuál de las siguientes cantidades de SO_3 puede corresponder al equilibrio alcanzado si se disminuye el volumen hasta 16,4 L, a temperatura constante: i) 0,300 mol, ii) 0,600 mol, iii) 0,800 mol.
d) Indicar si aumentará o disminuirá la cantidad de SO_3 si se enfría la mezcla gaseosa en equilibrio.

Resolución

a) Para determinar si el sistema se encuentra o no en equilibrio, debemos calcular el valor de Qc en el instante inicial y luego compararlo con el de Kc.
En el instante inicial la composición molar del sistema es:

$$n\ SO_3 = 0{,}500\ mol \quad ; \quad n\ SO_2 = 0{,}500\ mol \quad ; \quad n\ O_2 = 0{,}200\ mol$$

La expresión de Qc es:

$$Qc = \frac{C^2_{SO_3}}{C^2_{SO_2} \times C_{O_2}} = \frac{n^2SO_3/V}{n^2SO_2/V \times n\,O_2/V} = \frac{n^2SO_3 \times V}{n^2SO_2 \times n\,O_2} \quad (1)$$

Para calcular el valor de Qc con esta expresión necesitamos conocer previamente el volumen ocupado por la mezcla en las condiciones de presión y temperatura dadas. Suponiendo que la mezcla gaseosa se comporta idealmente, aplicamos la ecuación general del gas ideal para calcular el volumen:

$$V = n_T \frac{RT}{P_T} \quad (2)$$

Donde n_T indica los moles que componen la mezcla, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y P_T la presión total.

$n_T = (0{,}500 + 0{,}200 + 0{,}500)$ mol = 1,20 mol
$R = 0{,}082$ atm dm^3 K^{-1} mol^{-1}
$P_T = 2{,}00$ atm
$T = 1000$ K

Sustituyendo en (2) resulta:

$$V = 1{,}20 \frac{0{,}082 \times 1000}{2} \text{dm}^3 = 49{,}2\,\text{dm}^3$$

Si sustituimos este valor en (1), obtenemos:

$$Qc = \frac{n^2SO_3 \times V}{n^2SO_2 \times n\,O_2} = \frac{0{,}500^2 \times 49{,}2}{0{,}500^2 \times 0{,}200} = 246$$

Como el valor de Qc es igual al de Kc, el sistema está en equilibrio.

b) Si se duplica la presión a temperatura constante el sistema evoluciona en el sentido de disminuir el número de moléculas, es decir, hacia los productos.

c) Como el volumen ocupado por la mezcla disminuye, la presión aumenta y por lo analizado en b) el sistema evolucionará hacia los productos.

El sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio, que podemos plantear de la siguiente manera:

Ecuación	$2\ SO_2\ (g)$	+	$O_2\ (g)$	$\rightleftarrows$	$2\ SO_3\ (g)$
moles iniciales	0,500		0,200		0,500
moles en equilibrio	0,500–2x		0,200–x		0,500 + 2x

Esto significa que la cantidad de SO_3 en el nuevo estado de equilibrio nunca puede ser menor que 0,500 mol. Por lo tanto descartamos la opción i). Para saber cuál de las dos opciones restantes corresponde al equilibrio final, debemos calcular los moles de todas las especies en este equilibrio. Para ello, despejamos el valor de x, para la opción ii):

$0{,}500 + 2x = 0{,}60 \quad x = (0{,}600 - 0{,}500)/2 = 0{,}050$ mol
Luego:
$n\ SO_3 = 0{,}600$ mol
$n\ SO_2 = 0{,}500 - 2x = 0{,}500 - 0{,}100 = 0{,}400$ mol
$n\ O_2 = 0{,}200 - 0{,}050 = 0{,}150$ mol

Como la temperatura es constante el valor de Kc debe ser 246. Si reemplazamos los valores obtenidos en la expresión de Kc, y la calculamos:

$$Kc = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \times [O_2]} = \frac{n^2SO_3/V}{n^2SO_2/V \times nO_2/V} = \frac{n^2SO_3 \times V}{n^2SO_2 \times nO_2}$$

$$Kc = \frac{n^2SO_3 \times V}{n^2SO_2 \times nO_2} = \frac{0{,}600^2 \times 16{,}4}{0{,}400^2 \times 0{,}150} = 246$$

Como el valor de Kc obtenido es el de la constante de equilibrio, significa que la cantidad de SO_3 en el equilibrio es 0,600 mol y descartamos la opción iii).

d) Si se enfría el sistema, el principio de Le Chatelier indica que el sistema debe amortiguar la disminución de temperatura. Por lo tanto debe evolucionar hacia donde libera calor. Como esta reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), el sistema evoluciona hacia los productos, aumentando la cantidad de SO_3.

EJERCICIOS

1_ Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

a) El valor de la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura determinada depende de la composición del sistema en equilibrio.

b) Una vez que la reacción representada por: $A \rightleftarrows B$ alcanza el equilibrio a una determinada temperatura, las concentraciones de A y B son iguales.

c) Luego que un sistema alcanza el equilibrio químico a una temperatura determinada, las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes.

2_ Escribir las expresiones de las constantes de equilibrio en función de las concentraciones, para las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones:

a) $2\ HI\ (g) \rightleftarrows H_2\ (g) + I_2\ (g)$

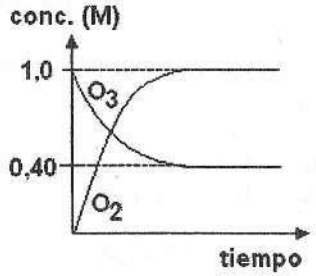
b) $PCl_5\ (g) \rightleftarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$

c) $2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ SO_3\ (g)$

3_ En el gráfico adjunto, se muestran las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo a 25°C, correspondiente a la reacción representada por:

$$2\ O_3\ (g) \rightleftarrows 3\ O_2\ (g)$$

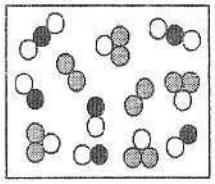
Calcular el valor de Kc a 25°C.



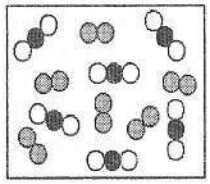
4_ En un recipiente cerrado de 5,00 dm^3 se encuentran en equilibrio 0,100 moles de CO (g), 0,200 moles de O_2 (g) y 0,0500 moles de CO_2 (g), a 350 K. Calcular el valor de Kc a dicha temperatura, para la reacción representada por:

$$2\ CO_2\ (g) \rightleftarrows 2\ CO\ (g) + O_2\ (g)$$

5_ En los siguientes esquemas se representan los estados final e inicial correspondientes a la reacción entre H_2 (g) y CO_2 (g) a una temperatura de 2000 K.



estado final



estado inicial

○ átomo de oxígeno ● átomo de carbono ◎ átomo de hidrógeno

a) Escribir la ecuación correspondiente a la reacción.

b) Calcular el valor de Kc de la reacción a esa temperatura.

6_ En un recipiente cerrado a 350 K se encuentran en equilibrio 0,0500 moles de H_2 (g), cierta cantidad de HI (g) y 0,180 moles de I_2 (g). La ecuación que representa el proceso es:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g) \qquad Kc\ (350\ K) = 6{,}94 \times 10^{-2}$$

Calcular la masa de HI en el equilibrio.

7_ Para cada una de las siguientes ecuaciones en las que se dan las cantidades iniciales de reactivos y de productos, expresar la cantidad de cada sustancia en el equilibrio, en función de la cantidad (x) de reactivo o de producto que desaparece.

a)		CH_4 (g)	+	2 O_2 (g)	$\rightleftarrows$	CO_2 (g)	+	2 H_2O
	inicial:	2 mol		1 mol		0 mol		0 mol
b)		2 NO	$\rightleftarrows$	N_2 (g)	+	O_2 (g)		
	inicial:	0 mol		2 mol		1 mol		
c)		2 NH_3 (g)	$\rightleftarrows$	N_2 (g)	+	3 H_2 (g)		
	inicial:	1 mol		1 mol		0 mol		

8_ En un recipiente rígido de 5 L se introducen 180 g de NO (g). A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio:
2 NO (g) $\rightleftarrows$ N_2 (g) + O_2 (g) en el que la [NO] es 0,200 M.
a) Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.
b) Calcular el valor de Kc a esa temperatura.

9_ En un recipiente rígido de 10 L se hacen reaccionar 10,0 mol de H_2 (g) con 10,0 mol de N_2 (g). A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio: 3 H_2 (g) + N_2 (g) $\rightleftarrows$ 2 NH_3 (g) en el que la [NH_3] es 0,500 M.
a) Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.
b) Calcular el valor de Kc a esa temperatura.

10_ Se introducen en un recipiente un mol de H_2 y dos moles de CO_2. Se calienta el sistema hasta 2000 K y se produce la reacción del "gas de agua", representada por la ecuación:

$$CO_2\,(g) + H_2\,(g) \rightleftarrows CO\,(g) + H_2O\,(g)$$

Una vez establecido el equilibrio, se encontró que había desaparecido el 42,75% de la cantidad inicial de CO_2. Calcular el valor de Kp a dicha temperatura.

11_ En un recipiente cerrado de 10,0 dm^3, se introdujeron un mol de PCl_3 (g) y un mol de Cl_2 (g) a 250°C. Luego de alcanzado el equilibrio representado por la ecuación:

$$PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftarrows PCl_5\,(g)$$

se formaron 0,530 moles de PCl_5 (g). Calcular a esa temperatura:
a) el valor de Kc.
b) el valor de Kp.

12_ El amoníaco es utilizado principalmente para la elaboración de fertilizantes, plásticos y fibras sintéticas. Se obtiene industrialmente a partir del nitrógeno atmosférico e hidrógeno, mediante el proceso Haber. En dicho proceso se alcanza el equilibrio representado por la ecuación:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NH_3\,(g)$$

En un recipiente de 10,0 L se hacen reaccionar 14,0 g de N_2 con 2,00 g de H_2 a 1000 K. Luego de alcanzado el equilibrio la masa de NH_3 obtenida fue 0,0619 g. Calcular a dicha temperatura:

a) el valor de Kc.
b) la presión parcial de cada gas en el equilibrio.
c) el valor de Kp.

13_ En un recipiente rígido de 50,0 dm^3 se colocan 30,0 g de NO (g). Se calienta el sistema hasta 2500 K, produciéndose la descomposición del NO, según:

$$2\,NO\,(g) \rightleftarrows N_2\,(g) + O_2\,(g) \qquad Kc\ (2500\ K) = 2450$$

a) Calcular la concentración molar de N_2 en el equilibrio.
b) Calcular el porcentaje de NO descompuesto luego de alcanzado el equilibrio.
c) Calcular la presión total de la mezcla en el equilibrio.
d) Sabiendo que Kc = 1613 a 2000 K, indicar si la reacción es endotérmica o exotérmica.

14_ Se coloca cierta cantidad de HI (g) en un recipiente cerrado y se calienta a 450°C. Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, la [HI] es 2,00 M.

$$2\,HI\,(g) \rightleftarrows H_2\,(g) + I_2\,(g) \qquad Kc\ (450°C) = 0{,}0200$$

Calcular:

a) la concentración molar de H_2 en el equilibrio.
b) la concentración inicial de HI.

15_ En un recipiente de 4,00 L se coloca cierta cantidad de $COCl_2$ y se calienta el sistema hasta 727°C, produciéndose su descomposición térmica según:

$$COCl_2\,(g) \rightleftarrows CO\,(g) + Cl_2\,(g) \qquad Kp\ (727°C) = 27{,}1$$

Una vez alcanzado el equilibrio, la [CO] es 0,167 M.

a) Calcular la masa de $COCl_2$ (g) colocada en el recipiente.
b) Calcular la $[COCl_2]$ en el equilibrio.
c) Calcular la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.
d) Indicar qué ocurre con la cantidad de CO si luego de alcanzado el equilibrio se disminuye el volumen del recipiente.

16_En un recipiente de 25,0 L se introdujeron simultáneamente 3,00 mol de H_2, 3,00 mol de I_2 y 384 g de HI. Se calienta el sistema hasta 450°C y se deja alcanzar el equilibrio, según:

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,HI\,(g) \qquad Kc\ (450°C) = 49{,}0$$

Calcular:

a) la concentración de cada gas en el equilibrio.

b) la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.

17_Un recipiente contiene 120 g de ácido acético, 1,00 mol de etanol y 18 g de agua. Se calienta el sistema y se agrega ácido sulfúrico como catalizador de la reacción de esterificación, representada por:

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH\,(l)} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH\,(l)} \rightleftarrows \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOCH_2CH_3(l)} + \underset{\text{agua}}{H_2O\,(l)}$$

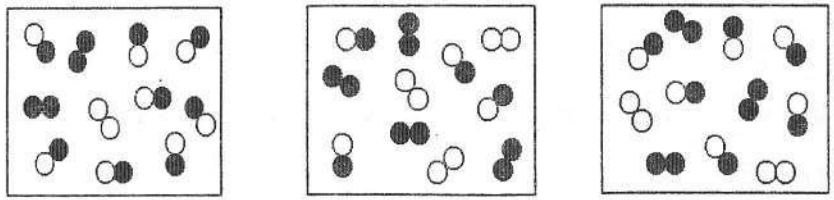
Calcular el porcentaje de ácido acético que se esterifica, luego que el sistema alcanza el equilibrio, sabiendo que el valor de Kc = 4,00.

18_En un recipiente de 10,0 L, se ponen a reaccionar 1,00 mol de CO_2 con 3,00 mol de CO y 2,00 mol de O_2 a 300 K. La reacción que se produce está representada por:

$$2\,CO_2\,(g) \rightleftarrows 2\,CO\,(g) + O_2\,(g)$$

El valor de Kc a dicha temperatura es 0,48. Predecir si se producirá la descomposición de CO_2 cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio.

19_El siguiente esquema de partículas representa tres recipientes que contienen una ínfima porción de una mezcla de H_2 (g), I_2 (g) y HI (g) a una temperatura determinada.



○ átomo de hidrógeno ● átomo de iodo

Indicar para cada recipiente, hacia dónde evolucionará la reacción representada por:
$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftarrows 2HI\,(g)$, sabiendo que Kc = 6,00 a esa temperatura.

20_En un recipiente rígido de 4,00 L se colocan 320 g de SO_3 (g). A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio:
$2\,SO_3\,(g) \rightleftarrows 2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g)$ en el que la $[SO_3]$ es 0,400 M.

a) Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.

b) Sabiendo que la reacción es endotérmica, indicar qué sucede con la concentración molar de SO_3 (g) si se disminuye la temperatura.

21_En un recipiente de 10,0 dm^3 se coloca cierta cantidad de N_2O_4 y se calienta a 134°C. Luego de alcanzado el equilibrio, hay 0,800 moles de N_2O_4 y 4,00 moles de NO_2.

a) Calcular el valor de Kc a dicha temperatura.

b) Calcular la composición molar de la mezcla si se duplica el volumen a la misma temperatura.

c) Calcular la composición molar de la mezcla si se agregan 2,00 moles de N_2O_4 al sistema original sin cambiar el volumen ni la temperatura.

d) Comparar los resultados de b) y c) con los que predice el principio de Le Chatelier.

22_En un recipiente rígido de 0,010 m^3 se introducen 4,80 kg de O_3(g) a 227°C. El sistema evoluciona, hasta alcanzar el equilibrio representado por:

$$2\ O_3\ (g) \rightleftarrows 3\ O_2\ (g) \qquad \text{(endotérmica)}$$

Luego de alcanzado el equilibrio queda el 20% de la cantidad de O_3 (g) inicial.

a) Calcular el valor de Kp.

b) Representar en un gráfico los moles de cada sustancia en función del tiempo.

c) Indicar qué ocurre con la cantidad de cada sustancia y el valor de Kc si luego de alcanzado el equilibrio:

i) se disminuye la temperatura.

ii) se agrega oxígeno al recipiente.

23_En un recipiente rígido hay una mezcla de H_2 (incoloro), I_2 (violáceo) y HI (incoloro) en equilibrio a una determinada temperatura. La ecuación que representa el proceso es:

$$HI\ (g) \rightleftarrows H_2\ (g) + I_2\ (g)$$

Si al aumentar la temperatura el color violáceo se intensifica, indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

24_La reacción para producir amoníaco a partir de N_2 (g) e H_2 (g) es exotérmica y se representa por la ecuación:

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NH_3\ (g)$$

En un recipiente rígido se tiene una mezcla de los tres gases en equilibrio. Indicar el efecto sobre la formación de NH_3 si:

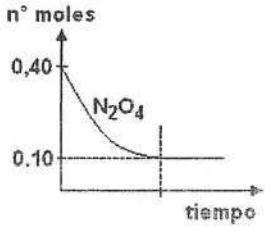
a) se elimina H_2.

b) se disminuye la temperatura.

c) se agrega N_2.

25_En un recipiente de 12,0 dm^3 se mezclan a una temperatura T, 46,0 g de NO_2 (g) con cierta cantidad de N_2O_4 (g). El sistema evoluciona según indica el gráfico, hasta alcanzar el equilibrio representado por:

$$N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$$



a) Calcular la concentración molar de NO_2 (g) en el equilibrio, a la temperatura T.

b) Calcular el valor de Kc a la temperatura T.

c) Calcular la presión que ejerce la mezcla en equilibrio a 20°C.

d) Si al disminuir la temperatura el valor de Kc aumenta, indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

26_En un recipiente de 20,0 dm^3, se introducen 640 g de O_2 (g) y 96,0 g de O_3 (g) a 20°C. Luego de alcanzado el equilibrio: $3O_2$ (g) $\rightleftarrows$ $2O_3$ (g), queda el 70% del O_2 (g) inicial. La reacción es exotérmica.

a) Calcular el valor de Kc a 20°C.

b) Calcular la presión que soporta el recipiente luego de alcanzado el equilibrio.

c) Representar gráficamente la concentración molar de cada sustancia en función del tiempo.

d) Indicar qué ocurre con la cantidad de cada sustancia y el valor de Kc si en el equilibrio:

i) se aumenta la temperatura.

ii) se disminuye el volumen del recipiente manteniendo la temperatura.

27_El SO_2, uno de los gases responsables de la lluvia ácida, reacciona con el O_2 para formar SO_3 de acuerdo con la ecuación:

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ SO_3\ (g) \qquad \text{(exotérmica)}$$

Indicar el efecto (aumento, disminución o ningún cambio) que producirá cada una de las modificaciones del sistema en equilibrio indicadas en la columna de la izquierda, sobre las variables señaladas en las columnas de la derecha. El volumen es constante a menos que se modifique la presión total mecánicamente.

	Efecto sobre							
Perturbación	**posición de equilibrio**	**n(SO_2)**	**n(O_2)**	**n(SO_3)**	**[SO_2]**	**[O_2]**	**[SO_3]**	**Kc**
agregado de O_2								
agregado de SO_3								
eliminación de SO_2								
aumento de la presión total								
aumento de T								
disminución de T								
agregado de gas inerte								

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

3_ 6,25

4_ Kc = 0,16

5_ b) Kc = 4,00

6_ 3,20 g

8_ b) Kc = 6,25

9_ b) Kc = 21,3

10_ 4,40

11_ a) Kc = 24,0 b) Kp = 0,560

12_ a) $2,70 \times 10^{-3}$

13_ a) 0,0099 M b) 99,0% c) 4,10 atm d) endotérmica

14_ a) 0,283 M b) 2,57 M

15_ a) 98,0 g b) 0,083 M c) 34,2 atm d) disminuye

16_ a) $[H_2] = [I_2] = 0,040$ M; [HI] = 0,280 M b) 21,3 atm

17_ 37,1%

21_ a) 2,00 b) $n(N_2O_4) = 0,520$ y $n(NO_2) = 4,56$ c) $n(N_2O_4) = 1,80$ y $n(NO_2) = 6,00$

22_ a) 17712

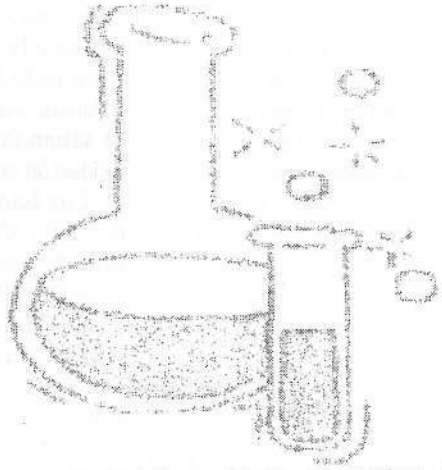
23_ endotérmica

25_ a) 0,133 M b) 2,13 c) 3,40 atm d) exotérmica

26_ a) 0,262 b) 24,0 atm

d) i) n $O_2\uparrow$, n $O_3\downarrow$, Kc$\uparrow$ ii) n $O_2\downarrow$, n $O_3\uparrow$, Kc =

12 ÁCIDOS Y BASES



1. **INTRODUCCIÓN**
2. **CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE**
   - Teoría ácido–base de Bronsted y Lowry
   - Autoionización del agua
3. **CONCEPTO DE pH**
4. **FUERZA DE ÁCIDOS Y DE BASES**
   - Ácidos fuertes
   - Bases fuertes
   - Ácidos débiles
   - Bases débiles
   - Fuerza de un ácido y de su base conjugada
   - Comportamiento ácido-base de las sales
5. **SOLUCIONES REGULADORAS**
   - La ecuación buffer
   - Acción reguladora
   - Cómo elegir un sistema buffer

1_INTRODUCCIÓN

Cap. 8

Muchas reacciones químicas ocurren en medio acuoso. Las propiedades de las soluciones acuosas dependen esencialmente de las especies predominantes, es decir, de aquellas que se encuentran disueltas en mayor concentración.

La mayoría de las sustancias que se disuelven en agua son iónicas o están constituidas por moléculas polares. Entre ellas, los **ácidos y las bases** resultan de particular importancia, ya que les confieren al medio en que están disueltas características muy importantes para la química y para los sistemas biológicos.

El estudio de las soluciones de ácidos y bases adquiere gran importancia debido a que estas sustancias intervienen en numerosos procesos químicos, tanto industriales como biológicos. Por ejemplo, la vida de los peces y las plantas acuáticas, los contaminantes o la lluvia ácida que tanto daño hacen a nuestro planeta, dependen de la acidez o basicidad de las soluciones. Además, como resultado del metabolismo celular, el cuerpo humano genera una gran cantidad de sustancias ácidas y básicas. Algunas provienen de los alimentos que ingerimos y otras de la oxidación completa de hidratos de carbono, proteínas y grasas.

Los ácidos y las bases han sido objeto de estudio desde hace muchísimos años. A fines del siglo XVIII, Lavoisier sugirió que el elemento oxígeno estaba presente en todos los ácidos y que era el responsable del comportamiento particular de estas sustancias. Pocos años después se comprobó que un compuesto gaseoso formado sólo por cloro e hidrógeno (HCl), disuelto en agua presentaba las mismas características que los ácidos. Así se concluyó que el elemento que estaba presente en todos estos compuestos, en realidad era el hidrógeno. Casi simultáneamente se verificó que tanto los ácidos como las bases conducían la corriente eléctrica, lo cual indicó la presencia de iones.

2_CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE

Ácidos

El término ácido proviene del latín y significa agrio. Fue usado hace ya más de dos siglos para denominar un conjunto de sustancias que en solución acuosa exhibían ciertas propiedades, tales como un característico sabor agrio, la coloración roja del papel de tornasol azul, y la capacidad de disolver algunos metales, como por ejemplo el cinc, el magnesio y el hierro.

Bases

El término base o álcali fue originalmente utilizado para denominar al conjunto de sustancias cuyas soluciones acuosas se caracterizaban por su sabor amargo, la coloración de azul al papel de tornasol rojo, y un tacto resbaladizo y jabonoso en contacto con la piel.

ÁCIDOS Y BASES DE ARRHENIUS

Hubo varias teorías para explicar el comportamiento de estas sustancias en solución, pero recién hacia 1887 el químico sueco **Svante Arrhenius** propuso la primera teoría útil para explicar el comportamiento de los ácidos y las bases. Según esta teoría, un ácido es una sustancia cuyas moléculas tienen por lo menos un átomo de hidrógeno capaz de ionizarse en solución acuosa produciendo un **ion hidrógeno** (H^+) **o protón.** Por ejemplo:

ácido clorhídrico	HCl	$\longrightarrow$	H^+ (aq)	+	Cl^- (aq)
ácido nítrico	HNO_3	$\longrightarrow$	H^+ (aq)	+	NO_3^- (aq)
ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\longrightarrow$	H^+ (aq)	+	HSO_4^- (aq)

Según Arrhenius, una base es una sustancia cuya unidad fórmula contiene por lo menos un ion hidróxido y cuando se disuelve en agua produce **iones hidróxido (OH^-)**:

Hidróxido de sodio	$NaOH$	$\longrightarrow$	Na^+ (aq)	+	OH^- (aq)
Hidróxido de potasio	KOH	$\longrightarrow$	K^+ (aq)	+	OH^- (aq)
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	$\longrightarrow$	Ca^{2+} (aq)	+	2 OH^- (aq)

Los ácidos y las bases reaccionan entre sí para formar agua y un compuesto iónico conocido como sal. Esta reacción donde se neutralizan mutuamente sus propiedades se denomina neutralización. Por ejemplo:

La sal producida en la neutralización consiste en el compuesto formado por el anión y el catión, que puede ser obtenido como sólido por evaporación del agua de la solución.

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$$
$$H^+ + NO_3 + K^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + K^+ + NO_3$$

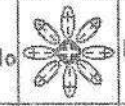
Si suprimimos los iones que aparecen en ambos miembros de estas ecuaciones, concluimos que todas las reacciones de neutralización pueden representarse mediante la ecuación neta:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Teoría ácido–base de Bronsted y Lowry

Si bien la teoría de Arrhenius para ácidos y bases representó un buen aporte para el estudio de las soluciones acuosas de ácidos y bases, resultó limitada. Por ejemplo, no explica el carácter ácido de algunas sustancias que no contienen átomos de hidrógeno en su molécula (como por ejemplo el SO_3), ni las propiedades básicas de otras que no tienen el grupo OH^-, como el NH_3.

Por otra parte, el protón (H^+) no se encuentra libre en solución sino que se halla hidratado, es decir rodeado de cierto número de moléculas de agua, lo que puede simbolizarse como $H^+(H_2O)_n$. Si bien este número (n) de moléculas de agua es incierto, el ion con una sola molécula de agua $H^+(H_2O) = H_3O^+$, denominado **ion oxonio** o **hidronio**, es muy estable y es aceptado como responsable de las propiedades ácidas de una solución.

protón	⊕	H^+
protón hidratado		$H(H_2O)_n^+$
ion oxonio		H_3O^+

En 1923 y en forma independiente, Bronsted y Lowry desarrollaron una nueva teoría ácido–base, más general, basándose en el papel central que juega el protón, de acuerdo con las siguientes definiciones:

Ácido: es toda especie (molécula o ion) capaz de ceder un protón.

Base: es toda especie (molécula o ion) capaz de captar un protón.

Según estas definiciones, un ácido es una especie que cede protones, y una base es una especie que acepta protones, lo que se puede representar por:

$$\underset{\text{ácido}}{\textbf{ÁCIDO}} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{\textbf{BASE}} + \underset{\text{protón}}{\textbf{H}^+}$$

La ecuación indica que el ácido cuando cede un protón se transforma en una base, la que mediante la ecuación inversa acepta el protón y se convierte nuevamente en el ácido. Por ejemplo:

$$\begin{array}{lcll} HF & \rightleftarrows & F^- & + \ H^+ \\ HCOOH & \rightleftarrows & HCOO^- & + \ H^+ \\ NH_4^+ & \rightleftarrows & NH_3 & + \ H^+ \\ HS^- & \rightleftarrows & S^{2-} & + \ H^+ \end{array}$$

ácido	base conjugada
NH_4^+	NH_3
HS^-	S^{2-}
H_2S	HS^-
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
HCN	CN^-
$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2

ácidos y bases conjugados

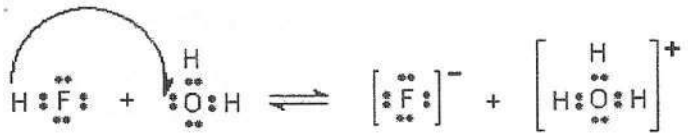
En estos ejemplos podemos observar que de acuerdo con Bronsted y Lowry, los ácidos o las bases pueden ser moléculas o iones. Cualquier dador de protones (ácido) y la especie generada por la remoción de su protón (base) se denomina un **par ácido/base conjugado**.

Los pares HCl/Cl^-; $HCOOH/HCOO^-$; NH_4^+/NH_3 y HS^-/S^{2-} son pares ácido/base conjugados. El ion $HCOO^-$ es la base conjugada del HCOOH, y a su vez, el HCOOH es el ácido conjugado del ion $HCOO^-$. Como podemos observar, las fórmulas de los pares ácido/base conjugados sólo difieren en un protón.

Una reacción ácido-base es la que se produce por la transferencia de un protón (H^+) de una especie química a otra, de modo que la especie que dona el protón es el ácido y la que lo acepta es la base o viceversa.

Así como para que un vendedor pueda efectuar una venta es necesario un comprador, para que una sustancia pueda actuar como ácido es necesaria la presencia de una base que acepte el protón y viceversa. Por ejemplo, cuando se disuelve un ácido en agua, se produce una reacción en la que el ácido cede un protón al agua, que actúa como base.

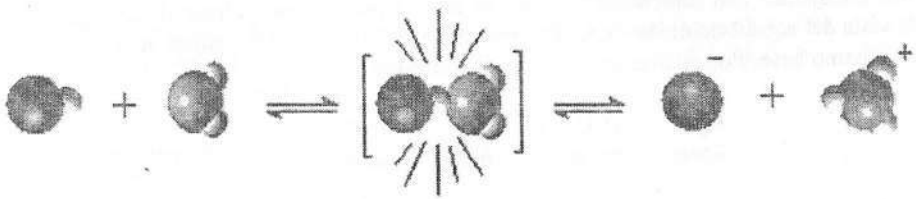
En la reacción del fluoruro de hidrógeno con el agua, una molécula de HF cede un protón a una molécula de H_2O, dando lugar a la formación de un ion oxonio (H_3O^+) y un ion fluoruro (F^-), como podemos observar en la siguiente ecuación mediante las estructuras de Lewis:



$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$$

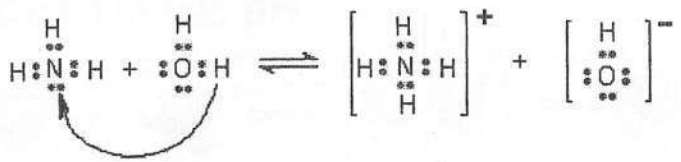
La molécula de HF que cede un protón al H_2O, se comporta como un ácido y el H_2O actúa como una base, pues acepta un protón. En la reacción inversa, el ion oxonio cede un protón al ion F^- jugando el papel de ácido, mientras que el ion F^- actúa como base. En este caso, el ion oxonio es el ácido conjugado de la base agua y el ion F^- es la base conjugada del ácido HF.

Podemos visualizar esta reacción mediante el siguiente modelo a nivel submicroscópico:



HF *H_2O* *transferencia de protón* *F^-* *H_3O^+*

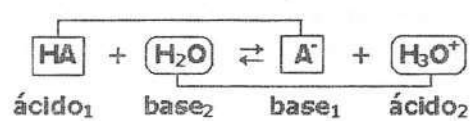
Del mismo modo podemos analizar la reacción de una base como el amoníaco (NH_3) en agua mediante las estructuras de Lewis, según:



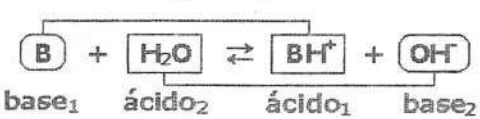
$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

La molécula de NH_3 capta un protón del agua que actúa como ácido, para formar el ion amonio (NH_4^+) y el ion hidróxido (OH^-). El ion amonio es el ácido conjugado del NH_3 y el ion OH^- es la base conjugada del agua.

Un ácido en solución acuosa se caracteriza por ceder un protón al agua, generando iones oxonio, mientras que una base se caracteriza por captar un protón del agua formando iones hidróxido. Para un ácido genérico HA, podemos representar la reacción ácido/base según:



Del mismo modo, para una base cualquiera B, resulta:



Muchas especies como H_2O, HS^- o HPO_4^{2-}, tienen la capacidad de donar o aceptar protones, dependiendo de la reacción de la que formen parte. Tales especies se denominan anfolitos.

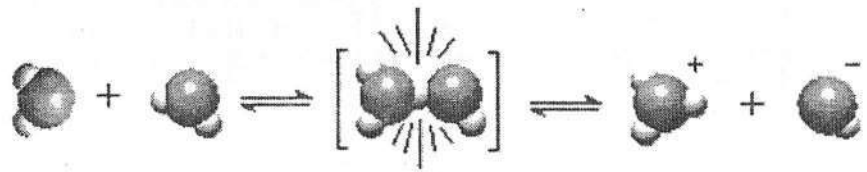
En las ecuaciones anteriores, ácido$_1$/base$_1$ y ácido$_2$/base$_2$, son los pares ácido/base conjugados. Las propiedades características de las soluciones ácidas se deben a la presencia de los iones H_3O^+ y las de las bases a la de los iones OH^-.

Autoionización del agua

Dado que trabajamos con soluciones acuosas, es muy importante considerar al agua desde el punto de vista del equilibrio ácido–base. El agua es un anfolito, es decir, puede actuar tanto como ácido o como base. Por esta razón es capaz de ionizarse según:

$$\underset{\text{ácido}}{H_2O} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{OH^-} + \underset{\text{ácido}}{H_3O^+}$$

Esto implica la transferencia de un protón por parte de una molécula de agua, que actúa como ácido, a otra que hace el papel de base, dando lugar a la formación de un ion H_3O^+ y un ion OH^-. Este proceso, conocido como autoionización del agua, se representa mediante el siguiente modelo a nivel submicroscópico:



H_2O *H_2O* *transferencia de protón* *H_3O^+* *OH^-*

La escasa conducción de la corriente eléctrica por parte del agua nos indica que la autoionización ocurre en muy pequeña proporción. De la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[OH^-]\times[H_3O^+]}{[H_2O]^2} \qquad \text{podemos escribir: } K \times [H_2O]^2 = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

Debido a la escasa ionización del agua, la $[H_2O]$ prácticamente no varía y el producto $K \times [H_2O]^2$ tampoco cambia. De este modo el segundo miembro de la ecuación anterior es constante y se simboliza Kw:

$$Kw = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

Como toda constante de equilibrio, el valor de Kw está afectado fundamentalmente por la temperatura (se incrementa 10 veces entre 0°C y 60°C).

Kw se llama constante del producto iónico del agua y su valor a 25°C es $1{,}00 \times 10^{-14}$.

El producto de las concentraciones de los iones oxonio e hidróxido en cualquier solución acuosa diluida a 25°C, es siempre $1{,}00 \times 10^{-14}$.

$$Kw = [H_3O^+] \times [OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14} \quad (1)$$

Si disolvemos un ácido en agua, aumenta la $[H_3O^+]$ y la $[OH^-]$ disminuye; si disolvemos una base en agua aumenta la $[OH^-]$ y la $[H_3O^+]$ disminuye. El producto de ambas concentraciones es constante, en consecuencia, si la $[H_3O^+]$ de una solución es grande, la $[OH^-]$ será pequeña y viceversa.

En virtud de la ecuación de autoionización del agua, las concentraciones de ambos iones en el agua pura son iguales: $[H_3O^+] = [OH^-]$. De (1) es $[H_3O^+]^2 = 1 \times 10^{-14}$ y $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$.

Para soluciones a 25°C, definimos:

- **Solución neutra**: $[H_3O^+] = [OH^-]$, $[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-7}$
- **Solución ácida**: $[H_3O^+] > [OH^-]$, $[H_3O^+] > 1{,}00 \times 10^{-7}$
- **Solución básica**: $[H_3O^+] < [OH^-]$, $[H_3O^+] < 1{,}00 \times 10^{-7}$

Las concentraciones de las especies encerrradas entre corchetes, son concentraciones molares.

3_CONCEPTO DE pH

La mayor o menor acidez de una solución depende de la concentración de los iones oxonio presentes. A mayor concentración de estos iones más ácida es la solución y viceversa.

Los valores posibles de la $[H_3O^+]$ de una solución acuosa pueden cubrir un rango muy extenso. Si consideramos soluciones relativamente diluidas (menores o iguales que 1,00 M) la $[H_3O^+]$ puede variar desde 1,00 M, hasta $1{,}00 \times 10^{-14}$ M, y resulta poco práctico expresar la acidez de una solución en esos términos.

Con el objeto de medir la acidez de una solución de modo más práctico, en 1909 el bioquímico danés S. Sorensen definió el término pH (potencial hidrógeno), como:

$$pH = - \log [H_3O^+]$$
$$\text{de donde } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Trabajamos con soluciones relativamente diluidas, cuya $[H_3O^+]$ es menor que 1,00 M. Como el logaritmo de números menores que 1 es negativo, se coloca el signo menos, para obtener valores de pH positivos.

La primera ecuación indica que a medida que la $[H_3O^+]$ aumenta, el pH de la solución disminuye. Es decir, cuanto más ácida es una solución menor es el valor de su pH.

La escala de pH

Llamamos operador "p" a la notación: $p = - \log$

Puede aplicarse a cualquier variable X, de modo que $pX = - \log X$. Por ejemplo:

- Para una especie de concentración C, es $pC = - \log C$
- Para la constante del producto iónico del agua Kw, es $pKw = - \log Kw$

• Para la concentración de iones oxonio, es $pH = -\log [H^+] = -\log [H_3O^+]$

• Para la concentración de iones hidróxido, es $pOH = -\log [OH^-]$

Si tenemos en cuenta la ecuación del producto iónico del agua:

$$Kw = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

y aplicamos logaritmos a ambos miembros obtenemos:

$\log Kw = \log [H_3O^+] + \log [OH^-]$, y multiplicando por -1, resulta:

$-\log Kw = -\log [H_3O^+] + (-\log [OH^-])$, por lo tanto,

$$pKw = pH + pOH$$

Como a 25°C el valor de Kw es 1×10^{-14}, $pKw = 14,0$.

$$pH + pOH = 14,0 \qquad (2)$$

Esta ecuación es válida tanto para el agua como para soluciones acuosas diluidas a 25°C, y nos permite establecer la acidez o basicidad de una solución en términos del pH:

$[H_3O^+]$	pH	acidez
1.10^{-5}	5,00	
1.10^{-4}	4,00	
$1\ 10^{-3}$	3,00	
1.10^{-2}	2,00	
1.10^{-1}	1,00	

solución	**$[H_3O^+]$**	**pH**
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = pOH = 7,00
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < 7,00
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > 7,00

De esta manera es posible establecer una escala de pH, que para soluciones relativamente diluidas (concentraciones menores o iguales que 1,00 M) a 25°C, se extiende de 0 a 14.

En la Figura 12.1 se muestra esta escala, dividida en dos partes: una ácida y otra básica según el pH de la solución sea menor o mayor que 7,00.

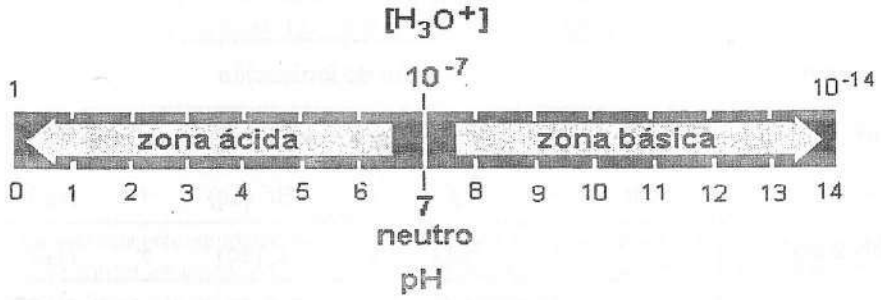


Figura 12.1: Escala pH

Esta escala muestra la acidez o basicidad de una solución en función del pH de la misma. El punto medio de esta escala (pH = 7,00) corresponde a una solución neutra, mientras que valores menores que 7,00 corresponden a una solución ácida y mayores que 7,00 a una solución básica. La ecuación pH + pOH = 14,0 permite obtener también una escala para el pOH.

En soluciones neutras la concentración de ambos iones del agua es igual a 10^{-7}. Si a una solución neutra se le agrega un ácido o una base, la concentración de uno de los iones aumenta y la del otro ion disminuye proporcionalmente de modo que el producto siempre es constante.

4_FUERZA DE ÁCIDOS Y DE BASES

La acidez o basicidad de una solución depende de la concentración de H_3O^+ o de OH^-, que a su vez dependen de la concentración del ácido o de la base y de la fuerza relativa de los mismos. La fuerza de una serie de ácidos o de bases puede ser comparada analizando sus reacciones con agua, en soluciones de igual concentración molar.

Ácidos fuertes

Los ácidos fuertes son sustancias moleculares que cuando se disuelven en agua se ionizan en forma prácticamente total.

En la Tabla 12.1 se muestran algunos de ellos.

Se utiliza una flecha única para indicar que la reacción de ionización de los ácidos fuertes es prácticamente completa.

ácido	ecuación de ionización
clorhídrico	$HCl + H_2O \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+$
bromhídrico	$HBr + H_2O \rightarrow Br^-(aq) + H_3O^+$
iodhídrico	$HI + H_2O \rightarrow I^-(aq) + H_3O^+$
perclórico	$HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^-(aq) + H_3O^+$
sulfúrico	$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+$
nítrico	$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+$

Tabla 12.1: Ácidos fuertes

Cálculo de pH de soluciones de ácidos fuertes

La acidez de una solución depende de la mayor o menor concentración de los iones oxonio en la misma y puede ser medida en términos de pH. Para determinar el valor del pH de una solución es necesario conocer la $[H_3O^+]$ de la misma, la cual a su vez depende de las especies disueltas. Por ello es importante analizar cuáles son las especies que predominan en cada una de las soluciones cuyos valores de pH queremos calcular.

Designaremos con Ca a la concentración molar inicial de un ácido disuelto en agua. Para calcular el pH de soluciones que contienen un ácido fuerte, determinamos la $[H_3O^+]$, teniendo en cuenta que un ácido fuerte disuelto en agua está completamente ionizado.

Ejemplo 12.1

Calcular el valor del pH de una solución de HCl 0,010 M.

Resolución

Planteamos la ecuación de ionización del ácido en agua según:

$$\underset{\substack{1\ mol \\ 0{,}010\ mol/L}}{HCl} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{1\ mol \\ 0{,}010\ mol/L}}{Cl^-(aq)} + \underset{\substack{1\ mol \\ 0{,}010\ mol/L}}{H_3O^+}$$

La estequiometría de esta ecuación indica que cada mol de ácido disuelto, produce 1 mol de iones Cl^- y 1 mol de iones H_3O^+. Por consiguiente 0,010 mol/L de HCl forman 0,010 mol/L de iones H_3O^+.

$$[H_3O^+] = 0{,}0100\ M = Ca \quad y \quad pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}010 = 2{,}00$$

$$\mathbf{pH = 2{,}00}$$

En general este procedimiento es válido para soluciones relativamente concentradas, ya que la contribución de los iones H_3O^+ aportada por la ionización del agua es tan pequeña que es despreciable frente a la del ácido. Sin embargo, si la solución es muy diluida ($Ca < 1 \times 10^{-6}$ M), para calcular su pH debe tenerse en cuenta la $[H_3O^+]$ proveniente de la ionización del agua, que no puede despreciarse.

Podemos generalizar el resultado obtenido en este ejemplo, para una solución de un ácido monoprótico fuerte cualquiera HA de concentración inicial $Ca > 1 \times 10^{-6}$:

$$[H_3O^+] = Ca \quad y \quad pH = -\log Ca$$

Bases fuertes

Las bases fuertes son compuestos cristalinos sólidos que contienen iones hidróxido y cuando se disuelven en agua se disocian totalmente. En la Tabla 12.2 mostramos algunas bases fuertes.

base	ecuación de disociación
hidróxido de litio	$LiOH\ (s) \rightarrow Li^+(aq) + OH^-(aq)$
hidróxido de sodio	$NaOH\ (s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$
hidróxido de potasio	$KOH\ (s) \rightarrow K^+(aq) + OH^-\ aq)$
hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2\ (s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$
hidróxido de bario	$Ba(OH)_2\ (s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

Tabla 12.2: Bases fuertes

Se utiliza una flecha única para indicar que la reacción de disociación de las bases fuertes es completa.

Cálculo de pH de soluciones de bases fuertes

Para calcular el pH de una solución de una base fuerte, consideramos que está completamente disociada en sus iones.

Ejemplo 12.2

Calcular el pH de una solución de NaOH 0,010 M.

Resolución

$$\underset{\substack{1\text{ mol}\\0{,}01\text{ mol/L}}}{NaOH\,(s)} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{1\text{ mol}\\0{,}01\text{ mol/L}}}{Na^+\,(aq)} + \underset{\substack{1\text{ mol}\\0{,}01\text{ mol/L}}}{OH^-\,(aq)}$$

Es decir, que 0,010 mol/L de NaOH produce 0,010 mol/L de iones OH^- por lo cual luego de la disociación es $[OH^-] = 0{,}010$ M. Si consideramos que la $[OH^-]$ aportada por el agua es despreciable, tenemos:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0{,}010 = 2{,}00 \quad \text{y} \quad \text{de (2) es } pH = 14{,}0 - 2{,}00 = 12{,}0.$$

$$\mathbf{pH = 12{,}0}$$

Generalizando este resultado, para una base monobásica fuerte B de concentración molar inicial $Cb > 10^{-6}$ M, es:

$$[OH^-] = Cb \quad \text{y} \quad pOH = -\log Cb$$

Ejemplo 12.3

Calcular el pH de una solución de $Sr(OH)_2$ 0,012 M.

Resolución

El $Sr(OH)_2$ es una base dibásica fuerte, que en solución acuosa se disocia completamente formando dos iones OH^- por unidad fórmula, según:

$$\underset{\substack{1\text{ mol}\\0{,}012\text{ mol/L}}}{Sr(OH)_2\,(s)} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{1\text{ mol}\\0{,}012\text{ mol/L}}}{Sr^{2+}\,(aq)} + \underset{\substack{2\text{ mol}\\2\times 0{,}012\text{ mol/L}}}{2\,OH^-\,(aq)}$$

Por lo tanto, luego de la disociación es $[OH^-] = 2 \times 0{,}012$ M $= 0{,}024$ M, $pOH = -\log 0{,}024 = 1{,}62$ y **pH = 12,38**.

Ácidos débiles

Los ácidos débiles son sustancias moleculares que cuando se disuelven en agua se ionizan parcialmente. La fuerza de un ácido débil HA puede medirse cuantitativamente a través del

valor de la constante de equilibrio para su reacción en medio acuoso:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad K = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq} \times [H_2O]_{eq}}$$

Las concentraciones que figuran en la expresión de las constantes de equilibrio, son molares y de equilibrio. De aquí en adelante no se indicarán con el subíndice eq.

Como trabajamos con soluciones diluidas y además la ionización del ácido HA es muy baja, hay pocas moléculas de agua que reaccionan. En consecuencia, la concentración de agua permanece prácticamente constante. Luego escribimos:

$$K \times [H_2O] = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

Donde $K \times [H_2O]$ es una nueva constante conocida como **constante de acidez del ácido** y que simbolizamos Ka, cuya expresión es:

$$Ka = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

Cuanto mayor es el valor de la constante de acidez (Ka) de un ácido, mayor será la $[H_3O^+]$ formados en una solución de concentración dada. La constante de acidez Ka es una medida de la fuerza del ácido; cuanto más fuerte es un ácido mayor será la $[H_3O^+]$ que produce en solución y menor la [HA] sin disociar, y por consiguiente mayor será el valor de su Ka.

Los ácidos que son capaces de ceder únicamente un protón se denominan monopróticos, y los que pueden ceder más de uno son llamados genéricamente polipróticos. Para estos últimos, la cesión de protones al agua ocurre en etapas y se define una constante ácida para cada ionización. Por ejemplo, para el ácido carbónico (H_2CO_3) que es un ácido diprótico, la primera constante (Ka_1) corresponde a la ionización del H_2CO_3 y la segunda (Ka_2) a la ionización del HCO_3^-:

El H_2SO_4 es fuerte en su primera ionización y débil en la segunda.

$$H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad Ka_1$$
$$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad Ka_2$$

En la Tabla 12.3 se muestra una serie de ácidos débiles ordenados según sus valores decrecientes de Ka (crecientes de pKa), en solución acuosa a 25°C.

ácido	ecuación ácido - base							Ka	pKa
	$ácido_1$	+	$base_2$	⇄	$base_1$	+	$ácido_2$		
dicloroacético	$Cl_2CHCOOH$	+	H_2O	⇄	Cl_2CHCOO^-	+	H_3O^+	$5{,}00 \times 10^{-2}$	1,30
pirúvico	C_2H_3OCOOH	+	H_2O	⇄	$C_2H_3OCOO^-$	+	H_3O^+	$2{,}80 \times 10^{-3}$	2,55
salicílico	$C_6H_4OHCOOH$	+	H_2O	⇄	$C_6H_4OHCOO^-$	+	H_3O^+	$1{,}07 \times 10^{-3}$	2,97
láctico	$C_2H_4OHCOOH$	+	H_2O	⇄	$C_2H_4OHCOO^-$	+	H_3O^+	$8{,}40 \times 10^{-4}$	3,08
fluorhídrico	HF	+	H_2O	⇄	F^-	+	H_3O^+	$6{,}31 \times 10^{-4}$	3,20
nitroso	HNO_2	+	H_2O	⇄	NO_2^-	+	H_3O^+	$5{,}10 \times 10^{-4}$	3,29
fórmico	$HCOOH$	+	H_2O	⇄	$HCOO^-$	+	H_3O^+	$1{,}70 \times 10^{-4}$	3,77
ascórbico	$C_5H_7O_4COOH$	+	H_2O	⇄	$C_5H_7O_4COO^-$	+	H_3O^+	$7{,}94 \times 10^{-5}$	4,10
benzoico	C_6H_5COOH	+	H_2O	⇄	$C_6H_5COO^-$	+	H_3O^+	$6{,}31 \times 10^{-5}$	4,20
acético	CH_3COOH	+	H_2O	⇄	CH_3COO^-	+	H_3O^+	$1{,}82 \times 10^{-5}$	4,74
propiónico	CH_3CH_2COOH	+	H_2O	⇄	$CH_3CH_2COO^-$	+	H_3O^+	$1{,}40 \times 10^{-5}$	4,85
carbónico	H_2CO_3	+	H_2O	⇄	HCO_3^-	+	H_3O^+	$4{,}47 \times 10^{-7}$	6,35
sulfhídrico	H_2S	+	H_2O	⇄	HS^-	+	H_3O^+	$9{,}12 \times 10^{-8}$	7,04
ion dihidrógenofosfato	$H_2PO_4^-$	+	H_2O	⇄	HPO_4^{2-}	+	H_3O^+	$6{,}20 \times 10^{-8}$	7,21
hipocloroso	$HClO$	+	H_2O	⇄	ClO^-	+	H_3O^+	$3{,}10 \times 10^{-8}$	7,51
hipobromoso	$HBrO$	+	H_2O	⇄	BrO^-	+	H_3O^+	$2{,}50 \times 10^{-9}$	8,60
ion amonio	NH_4^+	+	H_2O	⇄	NH_3	+	H_3O^+	$5{,}50 \times 10^{-10}$	9,26
cianhídrico	HCN	+	H_2O	⇄	CN^-	+	H_3O^+	$4{,}80 \times 10^{-10}$	9,32
fenol	C_6H_5OH	+	H_2O	⇄	$C_6H_5O^-$	+	H_3O^+	$1{,}05 \times 10^{-10}$	9,98
hipoiodoso	HIO	+	H_2O	⇄	IO^-	+	H_3O^+	$3{,}98 \times 10^{-11}$	10,4
ion dihidrógenosulfuro	HS^-	+	H_2O	⇄	S^{2-}	+	H_3O^+	$1{,}28 \times 10^{-13}$	12,9

Tabla 12.3: Ácidos débiles

Es importante analizar la magnitud de los valores de Ka para los ácidos más comunes. Como se puede apreciar, los valores son pequeños, aproximadamente entre 10^{-2} y 10^{-13}. Esto significa, como hemos dicho anteriormente, que la mayoría de los ácidos débiles se ionizan relativamente poco en solución acuosa. Los ácidos fuertes, como hemos puntualizado, se disocian en forma prácticamente total, lo que indica que el equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la derecha.

En solventes distintos del agua puede determinarse la Ka de ácidos fuertes y su fuerza relativa.

Cálculo de pH de soluciones de ácidos débiles

Los ácidos débiles se ionizan sólo parcialmente en agua y la extensión en que esto ocurre depende del valor de sus constantes de equilibrio y de sus concentraciones iniciales. Para calcular la $[H_3O^+]$ o la $[OH^-]$ en soluciones que contengan un ácido débil, es necesario tener en cuenta el equilibrio de ionización del ácido en agua.

Algunos tipos de problemas que involucran ácidos y bases débiles, son:

- *Cálculo de pH en ácidos y bases débiles.*
- *Cálculo de constantes de acidez y de basicidad.*
- *Cálculo de concentraciones en el equilibrio.*
- *Cálculo de concentraciones iniciales.*

Ejemplo 12.4

Calcular el pH de una solución 1,00 M de ácido acético (CH_3-COOH, que abreviaremos como HAc) a 25°C, cuya Ka = $1,82 \times 10^{-5}$.

Resolución

La ecuación que representa el equilibrio correspondiente a la ionización del ácido es:

$$HAc + H_2O \rightleftarrows Ac^- + H_3O^+ \qquad Ka = 1,82 \times 10^{-5}$$

Y el equilibrio de ionización del agua es:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+ \qquad Kw = 1,00 \times 10^{-14}$$

Como ocurre en la mayoría de las soluciones de ácidos débiles, Ka >> Kw, por consiguiente asumiremos que la $[H_3O^+]$ aportada por el agua es despreciable frente a la provista por la ionización del ácido.

Si la concentración inicial del ácido es Ca = 1,00 M y x indica la concentración molar de ácido que se ioniza luego de alcanzar el equilibrio, planteamos:

Ecuación	HAc	+	H_2O	$\rightleftarrows$	Ac^-	+	H_3O^+
concentraciones iniciales (M)	1,00		—		0		0
concentraciones de equilibrio (M)	1,00 – x		—		x		x

donde (1,00 – x) es la concentración molar en el equilibrio de la especie HAc y x es la concentración de iones Ac^- y de iones H_3O^+ en el equilibrio, siendo $0 < x < Ca$

La expresión de la constante de acidez Ka es:

$$Ka = \frac{[Ac^-] \times [H_3O^+]}{[HAc]} = \frac{x^2}{1{,}00 - x}$$

$$Ka = \frac{x^2}{1{,}00 - x}$$

La ecuación de segundo grado:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

tiene dos soluciones que se calculan utilizando la fórmula:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Donde Ka = $1{,}82 \times 10^{-5}$. Para obtener el valor de x reordenamos la ecuación anterior y obtenemos: Ka 1,00 – Ka x = x^2, o sea:

$$x^2 + Ka\ x - Ka\ 1{,}00 = 0$$

Ecuación de segundo grado en x cuya resolución viene dada por:

$$x = \frac{-1{,}82 \,.\, 10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}82.10^{-5})^2 + 4 \times 1{,}82\ 10^{-5} \times 1{,}00}}{2}$$

Las dos soluciones de esta ecuación son $4{,}26 \times 10^{-3}$ y $(-4{,}28 \times 10^{-3})$. Como la segunda es negativa no tiene sentido químico y la descartamos.

Por lo tanto, $x = [H_3O^+] = 4{,}26 \times 10^{-3}$ y pH = – log $4{,}26 \times 10^{-3}$ = 2,37

pH = 2,37

El valor obtenido es menor que 7 como corresponde a una solución ácida.

Podemos generalizar el resultado obtenido para una solución de un ácido monoprótico débil HA de constante de acidez Ka y de concentración inicial Ca, planteando:

Ecuación	**HA** + **H_2O** ⇄ **A^-** + **H_3O^+**	
concentraciones iniciales	Ca	—	0	0
concentraciones de equilibrio	Ca – x	—	x	x

$$Ka = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{Ca - x}$$

$$Ka = \frac{x^2}{Ca - x} \quad (3)$$

Ecuación que vincula $x = [H_3O^+]_{eq}$ con el valor de la constante de acidez y la concentración inicial Ca, de cualquier ácido monoprótico débil y que conduce a la ecuación de segundo grado en x:

$$x^2 + Ka\,x - Ka\,Ca = 0$$

La resolución de esta ecuación, en la que no utilizamos el signo menos delante de la raíz cuadrada porque da resultado negativo, es:

$$x = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaCa}}{2} \quad (4)$$

Si ahora analizamos la ecuación (3): $Ka = \frac{x^2}{Ca - x}$, en la que en nuestro ejemplo es $x = 4{,}26 \times 10^{-3}$ M y Ca = 1,00 M, como x es mucho menor que Ca, puede despreciarse el valor de x frente al de Ca, ya que: $Ca - x \cong Ca$. Podemos plantear la ecuación aproximada:

$Ka = \frac{x_{apr.}^2}{Ca}$, cuya solución es:

$$x_{apr.} = \sqrt{Ka \times Ca} \quad (5)$$

La ecuación aproximada (5) para el cálculo de $x=H_3O^+$ nos muestra con claridad que la acidez de una solución de un ácido débil aumenta con la fuerza del ácido (Ka) y además con su concentración inicial. Una solución de un ácido fuerte puede ser menos ácida que otra de un ácido débil si la concentración de éste es mucho mayor que la del ácido fuerte.

Reemplazando en esta ecuación los valores numéricos obtenemos:

$$x_{apr.} = \sqrt{1{,}82 \cdot 10^{-5} \times 1{,}00} = 4{,}27 \times 10^{-3}\ M$$

Es decir, $x = [H_3O^+] = 4{,}27 \times 10^{-3}$ y **pH = 2,37,** que es el mismo resultado que se obtiene por la resolución de la ecuación cuadrática.
La ecuación (5), que permite calcular aproximadamente la $[H_3O^+]$ de una solución, es válida siempre y cuando sea posible despreciar el valor de x frente al de Ca. Esto ocurre cuando el valor de x es pequeño y el de Ca relativamente grande, lo cual restringe el uso de este método.

Ejemplo 12.5
Una solución de ácido hipocloroso (HClO) $1{,}00 \times 10^{-3}$ M a 25°C, cuyo valor de Ka es $3{,}10 \times 10^{-8}$, tiene un pH=5,25.

a) Calcular la concentración molar del HClO en el equilibrio.
b) Indicar qué efecto produce sobre el pH el agregado de una pequeña cantidad de la sal NaClO a la solución.

Resolución

La ecuación que representa la ionización del ácido es:

$$HClO + H_2O \rightleftarrows ClO^- + H_3O^+$$

En este ejemplo, Ca = $1{,}00 \times 10^{-3}$ M = 0,001M.

Ecuación	HClO + H_2O ⇄ ClO^- + H_3O^+			
concentraciones iniciales	0,001		0	0
concentraciones de equilibrio	0,001 - x		x	x

Como la [HClO] en el equilibrio es Ca-x, debemos calcular el valor de x sustituyendo en la ecuación (4), los valores numéricos:

$$x = \frac{-3{,}10 \,.\, 10^{-8} + \sqrt{(3{,}10 \,.\, 10^{-8})^2 + 4 \times 3{,}10 \,.\, 10^{-8} \times 0{,}001}}{2} = 5{,}58 \times 10^{-6}$$

La concentración de ácido HClO en el equilibrio es prácticamente igual a la concentración inicial. Esto nos indica que el ácido hipocloroso se ioniza en muy pequeña proporción.

Por lo tanto x = $[H_3O^+] = 5{,}58 \times 10^{-6}$ y Ca-x = $(0{,}001 - 5{,}58 \times 10^{-6})$ M

[HClO] = $9{,}94 \times 10^{-3}$ M $\cong$ **0,001 M**

b) El NaClO es una sal que se disocia totalmente según:

$$NaClO \longrightarrow Na^+ + ClO^-$$

El ClO^- formado influye sobre la ionización del ácido, desplazando el equilibrio hacia la izquierda. Por lo tanto, la $[H_3O^+]$ disminuye y el pH aumenta.

Ejemplo 12.6

Se tiene una solución de ácido propanoico (que simbolizaremos HPr) $7{,}08 \times 10^{-3}$ M a 25°C cuyo pH es 3,51. Calcular el valor de pKa.

Resolución

Planteamos el equilibrio de ionización del ácido y la expresión de Ka:

$$HPr + H_2O \rightleftarrows Pr^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[Pr^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[HPr]_{eq}} = \frac{x^2}{Ca - x} \qquad (6)$$

donde $Ca = 7{,}08 \times 10^{-3}$ M y $x = [H_3O^+] = [Pr^-]_{eq}$

Como $pH = -\log [H_3O^+]$, $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ y por lo tanto:

$$x = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3{,}51} = 3{,}09 \times 10^{-4}$$

Reemplazando en (6) por estos valores obtenemos:

$$Ka = \frac{(3{,}09\times10^{-4})^2}{7{,}08\times10^{-3} - 3{,}09\times10^{-4}} = 1{,}41 \times 10^{-5}$$

$$pKa = -\log Ka = 4{,}85$$

pKa = 4,85

Bases débiles

Las bases débiles se ionizan en forma parcial. Para una base débil genérica B, la ecuación que representa la reacción ácido–base es:

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^- \qquad Kb = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$$

Donde Kb es la constante de basicidad de la base. Cuanto mayor es el valor de la constante de basicidad (Kb) de una base, mayor será la concentración de iones hidróxido formados en una solución de concentración dada y más fuerte es la base.

En la Tabla 12.4 se muestra una serie de bases débiles colocadas en orden decreciente de sus valores de Kb (crecientes de pKb), a 25°C en solución acuosa.

base	ecuación ácido - base							Kb	pKb
	$Base_1$	+	$ácido_2$	⇄	$ácido_1$	+	$base_2$		
ion fosfato	PO_4^{3-}	+	H_2O	⇄	HPO_4^{2-}	+	OH^-	$3,16 \times 10^{-2}$	1,50
dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	+	H_2O	⇄	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	+	OH^-	$9,55 \times 10^{-4}$	3,02
dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	+	H_2O	⇄	$(CH_3)_2NH_2^+$	+	OH^-	$7,40 \times 10^{-4}$	3,13
etilamina	$C_2H_5NH_2$	+	H_2O	⇄	$C_2H_5NH_3^+$	+	OH^-	$4,68 \times 10^{-4}$	3,33
metilamina	CH_3NH_2	+	H_2O	⇄	$CH_3NH_3^+$	+	OH^-	$4,20 \times 10^{-4}$	3,38
propilamina	$C_3H_7NH_2$	+	H_2O	⇄	$C_3H_7NH_3^+$	+	OH^-	$3,80 \times 10^{-4}$	3,42
ion carbonato	CO_3^{2-}	+	H_2O	⇄	HCO_3^-	+	OH^-	$2,10 \times 10^{4}$	3,68
trimetilamina	$(CH_3)_3N$	+	H_2O	⇄	$(CH_3)_3NH^+$	+	OH^-	$7,40 \times 10^{-5}$	4,13
ion cianuro	CN^-	+	H_2O	⇄	HCN	+	OH^-	$2,08 \times 10^{-5}$	4,68
amoniaco	NH_3	+	H_2O	⇄	NH_4^+	+	OH^-	$1,82 \times 10^{-5}$	4,74
hidracina	H_2NNH_2	+	H_2O	⇄	$H_2NNH_3^+$	+	OH^-	$3,02 \times 10^{-6}$	5,52
hidroxilamina	$HONH_2$	+	H_2O	⇄	$HONH_3^+$	+	OH^-	$6,60 \times 10^{-9}$	8,18
piridina	C_5H_5N	+	H_2O	⇄	$C_5H_5NH^+$	+	OH^-	$2,00 \times 10^{-9}$	8,70
ion acetato	CH_3COO^-	+	H_2O	⇄	CH_3COOH	+	OH^-	$5,50 \times 10^{-10}$	9,26
anilina	$C_6H_5NH_2$	+	H_2O	⇄	$C_6H_5NH_3^+$	+	OH^-	$4,20 \times 10^{-10}$	9,38
ion fluoruro	F^-	+	H_2O	⇄	HF	+	OH^-	$1,58 \times 10^{-11}$	10,8
ion sulfato	SO_4^{2-}	+	H_2O	⇄	HSO_4^-	+	OH^-	$7,94 \times 10^{-13}$	12,1

Tabla 12.4: Bases débiles

Puede apreciarse que la magnitud de los valores de Kb es pequeña, o sea que, análogamente a lo que ocurre con los ácidos débiles, también se verifica que las bases débiles se ionizan relativamente poco en solución acuosa.

Cálculo de pH de soluciones de bases débiles

Para calcular el valor del pH de una solución que contiene una base débil podemos efectuar un tratamiento similar al de los ácidos débiles. En este caso debemos tener en cuenta que la variable a determinar es $[OH^-]$, lo que nos permitirá calcular el pOH, y de ahí el valor del pH.

Ejemplo 12.7

Calcular el pH de una solución de amoníaco (NH_3) 0,100 M a 25°C, cuya Kb = $1,82 \times 10^{-5}$.

Resolución

El equilibrio de ionización de la base (NH_3) en agua es:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Si la concentración inicial de la base es Cb = 0,100 M y x = $[OH^-]$ indica la concentración molar de base que se ioniza luego de alcanzar el equilibrio, planteamos:

Ecuación	**NH_3 + H_2O $\rightleftarrows$ NH_4^+ + OH^-**
concentraciones iniciales	Cb 0 0
concentraciones de equilibrio	Cb - x x x

La constante de equilibrio es $Kb = \dfrac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3]} = \dfrac{x^2}{Cb - x}$

$$Kb = \frac{x^2}{Cb - x}$$

Esta ecuación vincula $x = [OH^-]_{eq}$ con el valor de la constante de basicidad Kb y la concentración inicial Cb, de cualquier base monobásica débil.

Para hallar el valor de x debemos resolver la ecuación de segundo grado:

$Kb\ Cb - Kb\ x = x^2$, o sea: $x^2 + Kb\ x - Kb\ Cb = 0$

Luego $x = \dfrac{-Kb + \sqrt{Kb^2 + 4\,KbCb}}{2}$, sustituyendo:

No ponemos el signo menos delante de la raíz, porque conduce a un valor negativo.

$$x = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,82 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,82 \cdot 10^{-5} \times 0,100}}{2} = 1,34 \times 10^{-3}$$

Por lo tanto $x = [OH^-] = 1{,}34 \times 10^{-3}$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1{,}34 \times 10^{-3}) = 2{,}87$$

Como $pH + pOH = 14$

$$pH = 14 - 2{,}87 = \mathbf{11{,}13}$$

El valor de pH obtenido es mayor que 7 como corresponde a una solución básica.

Ejemplo 12.8
Se tiene una solución de propilamina ($C_3H_7NH_2$) de pH = 12,10. Calcular la molaridad de la solución.

Resolución
En la tabla 12.4 encontramos que la propilamina es una base débil cuyo valor de Kb es $3{,}80 \times 10^{-4}$. La molaridad de la solución de propilamina es la concentración inicial de la base (Cb), que es nuestra incógnita.
Nuevamente planteamos:

Ecuación	$C_3H_7NH_2$ + H_2O ⇄	$C_3H_7NH_3^+$ +	OH^-
concentraciones iniciales	Cb	0	0
concentraciones de equilibrio	Cb - x	x	x

La constante de equilibrio es: $Kb = \dfrac{[C_3H_7NH_3^+] \times [OH^-]}{[C_3H_7NH_3^+]} = \dfrac{x^2}{Cb - x}$ (7)

Donde $x = [OH^-]$ en equilibrio y Cb es la concentración inicial de propilamina que debemos calcular.

La $[OH^-]$ en equilibrio, se calcula a partir del pOH:
$pOH = 14 - pH = 14 - 12{,}10 = 1{,}90$. Por lo tanto:

$$x = [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1{,}90} = 0{,}01259 \text{ M}$$

Si despejamos Cb de la ecuación (7), obtenemos:

$$Cb - x = \frac{x^2}{Kb} \text{ y } Cb = \frac{x^2}{Kb} + x$$

Sustituyendo por los valores numéricos obtenemos:

$$Cb = \frac{0{,}01259^2}{3{,}80 \times 10^{-4}} + 0{,}01259 = \mathbf{0{,}430\ M}$$

Fuerza de un ácido y de su base conjugada

Los iones F^- y CN^- son las bases conjugadas del HF y del HCN respectivamente.

Comparemos las fuerzas relativas de dos ácidos débiles como el HF y el HCN, mediante el valor de sus constantes de acidez:

Ionización del HF:

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+ \qquad Ka = 6{,}31 \times 10^{-4}$$

Ionización del HCN:

$$HCN + H_2O \rightleftarrows CN^- + H_3O^+ \qquad Ka = 4{,}80 \times 10^{-10}$$

Como Ka(HF) >> Ka(HCN), el HF tiene mayor tendencia a ceder protones al agua que el HCN y por lo tanto el HF es un ácido más fuerte que el HCN:

Fuerza (HF) > Fuerza (HCN)

Cuanto mayor es la tendencia de un ácido para desprenderse de un protón y formar su base conjugada, menor será la tendencia de ésta para captarlo y la base será más débil. Podemos decir entonces que el ion CN^- es una base más fuerte que el ion F^-:

Fuerza (CN^-) > Fuerza (F^-)

Concluimos que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa. Estos hechos pueden expresarse cuantitativamente en función de las constantes de acidez (Ka) de un ácido genérico HA y de basicidad (Kb) de su base conjugada A^-, de la siguiente manera:

Consideremos una solución acuosa del ácido débil HA, cuya base conjugada es A^-, en la que ocurren simultáneamente los equilibrios:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad Ka = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \qquad Kb = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

Ka y Kb son las constantes de acidez y basicidad del ácido y de su base conjugada. Si sumamos miembro a miembro estas dos ecuaciones, cancelando HA y A^- obtenemos:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Esta ecuación representa el equilibrio de la autoionización del agua. Si efectuamos el producto de las constantes de las dos primeras ecuaciones:

$$Ka \times Kb = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

Es decir: $Ka \times Kb = Kw$ (8)

Esta expresión indica que las constantes de acidez y basicidad de un par ácido/base conjugado son inversamente proporcionales, y que la fuerza del ácido y la de su base conjugada están en relación inversa (Ka = Kw/Kb). En otras palabras, cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa.

Si aplicamos logaritmos a ambos miembros de la ecuación (8):

$$\log Ka + \log Kb = \log Kw$$

Multiplicando por (–1) ambos miembros, obtenemos:

$$-\log Ka + (-\log Kb) = -\log Kw$$

$$pKa + pKb = pKw$$

Para un ácido fuerte como el HCl, que se ioniza casi completamente en agua, su base conjugada Cl^-, es tan débil que prácticamente no tiene comportamiento básico en agua.

Como a 25°C es pKw = 14,0 resulta:

$$pKa + pKb = 14,0 \quad (9)$$

Esta igualdad nos permite obtener fácilmente el valor a 25°C del pKa de un ácido, conocido el del pKb de su base conjugada y viceversa.

Ejemplo 12.9

La piridina (C_5H_5N) es una base débil cuya Kb =$2,00 \times 10^{-9}$. Calcular el valor de pKa para su ácido conjugado.

Resolución

De la ecuación (9) es pKa = 14,0 – pKb

Como pKb = –log Kb = – log $2,00 \times 10^{-9}$ = 8,70 y pKa = 14 – 8,7 = 5,30

pKa = 5,30

En la Tabla 12.6 se presentan los valores de pKa para algunos ácidos y de pKb de sus respectivas bases conjugadas, en orden decreciente de fuerza ácida.

ÁCIDO	pKa	BASE CONJUGADA	pKb
C_2H_3OCOOH	2,55	$C_2H_3OCOO^-$	11,45
HF	3,20	F^-	10,8
C_6H_5COOH	4,20	$C_6H_5COO^-$	9,80
CH_3COOH	4,74	CH_3COO^-	9,26
CH_3CH_2COOH	4,85	$CH_3CH_2COO^-$	9,15
H_2CO_3	6,35	HCO_3^-	7,65
H_2S	7,04	HS^-	6,96
HClO	7,51	ClO^-	6,49
NH_4^+	9,26	NH_3	4,74
HCN	9,32	CN^-	4,68
HCO_3^-	10,3	CO_3^{2-}	3,70

Tabla 12.6: Valores de pKa y pKb de ácidos y sus bases conjugadas

Comportamiento ácido-base de las sales

Hemos visto que los ácidos, las bases o las sales cuando se disuelven en agua se disocian produciendo iones.

La disolución de un ácido produce iones oxonio (H_3O^+) y la solución es ácida, mientras que una base genera iones hidróxido (OH^-) y la solución es básica.

Si el soluto disuelto es una sal, la acidez o basicidad de la solución resultante dependerá de la interacción con el agua de los iones que ésta produce. En consecuencia el comportamiento ácido-base de las soluciones salinas depende de los cationes y aniones presentes.

- Los cationes que son ácidos conjugados de bases débiles como NH_4^+ o $CH_3NH_3^+$, tienen carácter ácido ya que pueden ceder un protón al agua. Por ejemplo:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

- Los cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos como Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, que provienen de bases fuertes, prácticamente no reaccionan con el agua y por lo tanto, desde el punto de vista ácido-base, son neutros.

Algunos aniones hidrogenados como HSO_4^-, HSO_3^- o $H_2PO_4^-$, tienen carácter ácido ya que pueden ceder un protón al agua.

- Los aniones que provienen de la ionización de un ácido débil como, F^-, NO_2^- , $HCOO^-$ o CO_3^{2-} se comportan como bases ya que pueden captar protones del agua y formar iones OH^- . Por ejemplo:

$$HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^-$$

- Los aniones que son bases conjugadas de un ácido fuerte, como Cl^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, Br^-, son bases tan débiles que prácticamente no captan protones del agua y en consecuencia, desde el punto de vista ácido-base, son neutros.

Cuando se disuelve una sal en agua se disocia en iones cuya interacción con el agua permite establecer la acidez o basicidad de la solución.

- Si la sal está constituida por un catión y un anión neutros, como NaCl o $KClO_4$, la solución resultante es neutra y su pH es prácticamente igual a 7.

- Si la sal está constituida por un catión ácido y un anión neutro como NH_4Cl o CH_3NH_3Cl, la solución resultante es ácida y su pH es menor que 7.

- Si la sal está formada por un catión neutro y un anión básico como NaF o $NaNO_2$, produce una solución alcalina cuyo pH es mayor que 7.

- Cuando la sal está compuesta por un catión ácido y un anión básico, como el NH_4CN o NH_4Ac, la solución puede ser ácida, básica o neutra, según la fuerza ácida del catión y la fuerza básica del anión. Es decir, la acidez o basicidad de la solución depende de los valores relativos de Ka y Kb del catión y del anión respectivamente. Por ejemplo, la solución de NH_4CN origina los iones NH_4^+ cuya Ka es $5{,}50 \times 10^{-10}$ y CN^- cuya Kb es $2{,}08 \times 10^{-5}$. Como $Kb\ (CN^-) > Ka\ (NH_4^+)$, la solución de NH_4CN es básica y su pH mayor que 7.

5_SOLUCIONES REGULADORAS

Consideremos una solución acuosa de ácido fluorhídrico HF. Como es un ácido débil, cuando se disuelve en agua se ioniza alcanzando el equilibrio:

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$$

El HF se ioniza en pequeña proporción, por lo que el ion F^- formado, que es su base conjugada, se halla en muy baja concentración. La especie predominante correspondiente al soluto

disuelto es el HF sin disociar.

Si agregamos a la solución la sal sódica de su base conjugada (NaF), ésta se disocia completamente formando la base conjugada F^-, según:

$$NaF \longrightarrow F^- + Na^+$$

El sistema ahora formado tiene como especies predominantes el ácido HF, el ion F^-, que constituyen el par ácido/base conjugado HF/F^-, y el ion Na^+ proveniente de la disociación de la sal. Tanto el HF como el ion F^-, están ahora en concentraciones apreciables y la solución formada tiene la propiedad de regular el pH.

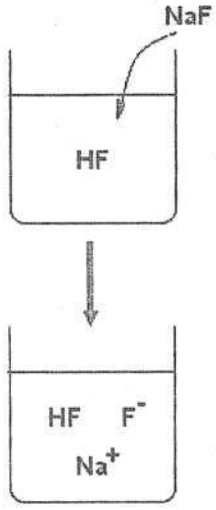
Para comprender qué significa que una solución sea reguladora, consideremos que disponemos de un litro de distintas soluciones a cada una de las cuales le agregamos un milimol ($1{,}00 \times 10^{-3}$ mol) de hidróxido de sodio. En el cuadro siguiente mostramos el efecto que produce este agregado, sobre el pH de cada una de las tres soluciones que figuran en la primera columna.

	Solución (1 L)	Concentraciones iniciales	Agregado de NaOH	pH inicial	pH final	ΔpH
1	**HCl**	Ca = 0,005 M	$1{,}00 \times 10^{-3}$ mol	3,00	7,00	4
2	**HF/F^-**	Ca = 0,10 M Cb = 0,10 M	$1{,}00 \times 10^{-3}$ mol	3,20	3,21	0,01
3	**HF/F^-**	Ca = 0,005 M Cb = 0,005 M	$1{,}00 \times 10^{-3}$ mol	3,20	3,38	0,18

Podemos observar que cuando se efectúa el mismo agregado de NaOH a cada una de estas soluciones de similar pH inicial, el cambio de pH (ΔpH) que se produce es muy diferente.

La solución **(1)**, formada por un ácido fuerte como el **HCl**, sufre un gran cambio de pH, mientras que la variación que se produce en los sistemas **(2) y (3)**, formados por el par ácido/base conjugado **HF/F^-**, es mucho más pequeña.

Si comparamos las soluciones 2 y 3, observamos que el cambio de pH que se registra en la 2 es mucho menor que en la 3. En otras palabras, la solución 2 que contiene el par ácido/base conjugado en mayor concentración resiste más el cambio de pH que la de menor concentración. Las soluciones que tienen esta propiedad de amortiguar el cambio de pH se denominan amortiguadoras, reguladoras o "buffer".



Especies predominantes en una solución de HF/NaF

Las soluciones reguladoras tienen la propiedad de resistir el cambio de pH que puede producirse por el agregado de pequeñas cantidades de ácidos o de bases fuertes

SOLUCIONES REGULADORAS

Así como el termostato de una heladera regula la temperatura de su interior, las soluciones buffer tienen la propiedad de regular el pH del medio en que se encuentran. La gran mayoría de las reacciones que se producen en solución acuosa son afectadas por cambios de pH en el sistema. Por esta razón, para el control de muchas de esas reacciones, es de suma importancia que el valor del pH se mantenga lo más constante posible. Las soluciones buffer son capaces de mantener la acidez o basicidad de una solución dentro de un intervalo reducido de pH, por lo que tienen múltiples aplicaciones, tanto en la industria como en los laboratorios.

Estas soluciones, están formadas por un par ácido/base conjugado en cantidades apreciables como especies predominantes. Pueden prepararse disolviendo en agua un ácido débil y su sal proveniente de una base fuerte.

Por ejemplo, consideremos una solución de HF y NaF. El HF es un ácido débil.

La disociación completa de la sal NaF en agua produce iones F^-, según:

$$NaF \longrightarrow F^- + Na^+$$

Se obtiene una solución formada por el par ácido-base conjugado HF/F^-.

También se pueden obtener soluciones buffer, neutralizando parcialmente un ácido débil con una base fuerte, o una base débil con un ácido fuerte.

Si disolvemos una base débil como el NH_3 y su sal de ácido fuerte (NH_4Cl), la disociación completa de esta sal produce iones NH_4^+:

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

La solución obtenida está formada por el par ácido/base conjugado NH_4^+/NH_3.

Para que una solución tenga buenas propiedades reguladoras, es decir, sea efectiva como buffer, las concentraciones del ácido y de su base conjugada debe cumplir ciertas condiciones:

Las propiedades reguladoras de una solución buffer disminuyen considerablemente si la concentración de alguna de sus especies conjugadas es inferior a 0,05 M o si la relación Cb/Ca está fuera de los límites indicados.

Las concentraciones iniciales del ácido (Ca) y de su base conjugada (Cb) deben estar ambas comprendidas entre 0,05 M y 1 M. Es decir:

$$\mathbf{0{,}05\ M < Ca < 1M \ \ y \ \ 0{,}05\ M < Cb < 1M}$$

La relación entre la concentración inicial del ácido y de su base conjugada debe estar comprendida entre los valores 0,1 y 10, es decir:

$$\mathbf{0{,}1 < Cb/Ca < 10}$$

Las soluciones reguladoras de uso más frecuente en las experiencias de laboratorio químico cumplen con estas condiciones.

La ecuación buffer

Para calcular el pH de una solución buffer, es necesario obtener la concentración molar en el equilibrio de iones oxonio [H_3O^+]. Consideremos una solución formada por el ácido débil acético (HAc) de concentración inicial Ca y su sal sódica (NaAc) que se disocia totalmente y produce la base conjugada Ac^- de concentración inicial Cb.

La fórmula del acido acético (CH_3-COOH) la representamos como HAc y la de ion acetato (CH_3-COO-), que es su base conjugada, como Ac-.

Planteamos el equilibrio de ionización del ácido en agua, según:

$$HAc + H_2O \rightleftarrows Ac^- + H_3O^+$$

La expresión de la constante de acidez del ácido es:

$$Ka = \frac{[Ac^-] \times [H_3O^+]}{[HAc]}$$

Si despejamos la concentración de iones oxonio obtenemos:

$$[H_3O^+] = Ka \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

donde tanto [HAc] como [Ac^-] son concentraciones molares en el equilibrio.

Podemos generalizar esta expresión para cualquier sistema formado por un ácido débil y su base conjugada, donde [ácido] representa la concentración del ácido y [base] la concentración de la base:

$$[H_3O^+] = Ka \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]} \quad (10)$$

Si consideramos la pequeña ionización del ácido débil HAc, podemos escribir:

$$HAc + H_2O \rightleftarrows Ac^- + H_3O^+$$

Además la sal NaAc se disocia completamente en agua según:

$$NaAc \longrightarrow Ac^- + Na^+$$

La formación de los aniones Ac^-, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, desplaza el equilibrio de ionización del ácido HAc hacia la izquierda, reprimiendo aún más su ionización. Por lo tanto, podemos suponer que su concentración en el equilibrio es prácticamente igual a su concentración inicial Ca. Es decir, [ácido] ≅ Ca

Por otra parte, la concentración de la base conjugada Ac^-, proviene esencialmente de la disociación de la sal, ya que la que produce la poca ionización del ácido es prácticamente despreciable. Por lo tanto podemos escribir: [base] ≅ Cb.

Si sustituimos en la ecuación (10) las concentraciones de equilibrio por las iniciales obtenemos:

$$[H_3O^+] = Ka \frac{Ca}{Cb} \qquad (11)$$

Es importante tener en cuenta que las ecuaciones 11 y 12 son aproximadas y tienen validez en determinadas condiciones.

Esta es la expresión más sencilla que permite calcular la $[H_3O^+]$ en una solución buffer, a partir de las concentraciones iniciales Ca y Cb del par ácido/base conjugado y el valor de la Ka del ácido. Es conocida como ecuación de **Henderson–Hasselbach o ecuación buffer**. Si aplicamos logaritmos en ambos miembros de la ecuación y multiplicamos por (–1), obtenemos:

$$pH = pKa + \log \frac{Cb}{Ca} \qquad (12)$$

Esta es otra forma de la ecuación de Henderson, donde pKa corresponde al ácido del sistema, y nos permite calcular directamente el pH de la solución buffer, conocidas las concentraciones iniciales Ca y Cb.

Si la solución buffer se prepara a partir de una base débil como NH_3 y su ácido conjugado NH_4^+, la ecuación (12) sigue siendo válida teniendo en cuenta que el pKa corresponde al ácido NH_4^+.

Ejemplo 12.10

Calcular el pH de una solución que se prepara disolviendo en agua 0,1 mol de HF y 0,05 mol de NaF, hasta obtener 1,00 L de solución. Ka = $6{,}31 \times 10^{-4}$.

Resolución

El pH depende esencialmente del valor del pKa del ácido del sistema buffer.

El NaF es una sal que se disocia totalmente, según:

$$\begin{array}{ccccc} NaF & \longrightarrow & F^- & + & Na^+ \\ 1\ mol & & 1\ mol & & \\ 0{,}05\ mol & & 0{,}05\ mol & & \end{array}$$

La estequiometría nos indica que partiendo de 0,05 mol de NaF se producen 0,05 mol de ion F^- que es la base conjugada del HF. El sistema está formado por el par ácido/base conjugado HF/ F^-, cuyas concentraciones molares iniciales son:

$$Ca\ (HF) = 0{,}1\ M \qquad Cb\ (F^-) = 0{,}05\ M$$

Notar que Cb/Ca = 0,5 y está entre 0,1 y 10.

Como la Ka del HF es dato, usamos la ecuación (11) para calcular $[H_3O^+]$ y finalmente el pH.

$$[H_3O^+] = Ka \frac{Ca}{Cb} = 6{,}31 \times 10^{-4} \times \frac{0{,}1}{0{,}05} = 1{,}26 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1{,}26 \times 10^{-3} = \mathbf{2{,}90\ (solución\ ácida)}$$

Ejemplo 12.11

Calcular el pH de una solución 0,2 M en NH_3 y 0,1 M en NH_4Cl. pKb (NH_3) = 4,74.

Resolución

El NH_4Cl es una sal que se disocia totalmente, según:

$$\begin{array}{ccccc} NH_4Cl & \longrightarrow & NH_4^+ & + & Cl^- \\ 1\ mol & & 1\ mol & & \\ 0{,}1\ mol & & 0{,}1\ mol & & \end{array}$$

La concentración del ion amonio formado (NH_4^+) que es ácido conjugado de la base NH_3, es igual a la del NH_4Cl inicial. El sistema está formado por el par ácido base conjugado NH_4^+/NH_3, cuyas concentraciones iniciales son:

$$Ca\ (NH_4^+) = 0{,}1\ M \qquad Cb\ (NH_3) = 0{,}2\ M$$

Como tenemos el dato de pKb de la base (NH_3), debemos calcular previamente el pKa del ácido (NH_4^+):

$$pKa + pKb = 14, \quad pKa = 14 - 4{,}74 = 9{,}26$$

Para calcular el pH aplicamos la ecuación (12)

$$pH = pKa + \log \frac{Cb}{Ca} = 9{,}26 + \log \frac{0{,}2}{0{,}1} = \mathbf{9{,}56}\ \text{(solución básica)}$$

Acción reguladora

¿Cómo actúa un sistema buffer cuando se le agrega un ácido o una base?

Si a un sistema buffer formado por el par ácido/base conjugado HA/A^- se le agrega una pequeña cantidad de base fuerte como NaOH, los iones OH^- que ésta produce son consumidos completamente por el ácido HA, según:

Un buffer resiste los cambios de pH porque consume el ácido o la base añadidos.

$$OH^- + HA \longrightarrow H_2O + A^-$$

Si en lugar de la base fuerte se agrega una pequeña cantidad de ácido fuerte, la base conjugada A^- interviene para neutralizar completamente los iones H_3O^+ producidos por el ácido, según:

Las flechas en una única dirección indican que la reacción se produce en forma casi completa.

$$H_3O^+ + A^- \longrightarrow H_2O + HA$$

En consecuencia, el agregado de pequeñas cantidades de ácido o de base es consumido por el buffer, produciéndose únicamente un pequeño cambio en las concentraciones de HA y A^-. Esto amortigua el cambio de pH que podría producirse.

Es importante señalar que si alguna de las especies conjugadas se consume totalmente o en gran proporción cuando se agrega el ácido o la base, el buffer se destruye y la solución pierde su capacidad reguladora.

Ejemplo 12.12

Se prepara 1,00 L de solución disolviendo en agua 0,5 mol de CH_3NH_2 y 0,5 mol de CH_3NH_3CI. Si se agregan 0,5 mol de NaOH, indicar cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones es o son correctas:

a) $[CH_3NH_2]$ disminuye; b) la solución perdió sus propiedades reguladoras; c) el pH apenas cambia.

Resolución

El sistema está formado por el par ácido conjugado $CH_3NH_3^+$/ CH_3NH_2, de concentraciones iniciales Ca = Cb = 0,5 M. El NaOH agregado es una base fuerte que se disocia totalmente en agua:

$$\begin{array}{ccccc} NaOH & \longrightarrow & Na^+ & + & OH^- \\ 1\ mol & & 1mol & & 1\ mol \\ 0{,}5\ mol & & 0{,}5\ mol & & 0{,}5\ mol \end{array}$$

La estequiometría de esta ecuación nos indica que por cada mol de NaOH se forma un mol de ion OH^-. Como se agregan 0,5 mol de NaOH se forman 0,5 mol de de ion OH^-, que a su vez reacciona con el $CH_3NH_3^+$:

$$\begin{array}{ccccccc} OH^- & + & CH_3NH_3^+ & \longrightarrow & H_2O & + & CH_3NH_2 \\ 1\ mol & & 1mol & & 1\ mol & & \\ 0{,}5\ mol & & 0{,}5\ mol & & 0{,}5\ mol & & \end{array}$$

Esta ecuación nos muestra que reaccionan 0,5 mol del ácido $CH_3NH_3^+$ que se transforman en CH_3NH_2 aumentando su concentración. En consecuencia, desaparece uno de los componentes del buffer ($CH_3NH_3^+$) y la solución pierde sus propiedades reguladoras, elevándose el pH en forma considerable. De acuerdo con lo expuesto la única opción correcta es la b).

Ejemplo 12.13

Se dispone de 1,00 L de solución 0,80 M en HAc (pKa = 4,74) y 0,80 M en NaAc, a la que se agregan 10,0 milimol de KOH. Calcular el pH de la solución final.

Resolución

El NaAc es la sal de la base conjugada del HAc que se disocia completamente, según:

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$$

La estequiometría de esta ecuación indica que se forman 0,80 mol de ion Ac^- y por lo tanto el sistema está formado por el par ácido/base conjugado HAc/ Ac^-, cuyas concentraciones iniciales son ambas 0,80 M.

El KOH agregado (10/1000 mol) es una base fuerte que se disocia totalmente en agua:

$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$

El ion OH^- formado reacciona a su vez con el HAc:

$$\begin{array}{ccccccc} OH^- & + & HAc & \longrightarrow & H_2O & + & Ac^- \\ 1\ mol & & 1mol & & & & 1\ mol \\ 0{,}01\ mol & & 0{,}01\ mol & & & & 0{,}01\ mol \end{array}$$

La estequiometría indica que los 0,01 mol de OH^- agregados son consumidos por 0,01 mol de HAc, y se forman 0,01 mol de la base conjugada Ac^-. Como disponemos de un litro de solución, las concentraciones finales de ácido y de base conjugada son:

$Ca_f = 0{,}80\ M - 0{,}01\ M = 0{,}79\ M$ y $Cb_f = 0{,}80\ M + 0{,}01\ M = 0{,}81\ M$

el pH de la solución final es: $pH = 4{,}74 + \log \dfrac{0{,}81}{0{,}79} = 4{,}75$

$$pH = \mathbf{4{,}75}$$

Ejemplo 12.14

Calcular el cambio de pH que se produce cuando se agrega 0,010 mol de HCl a 100 L de solución 0,200 M en NH_3 y 0,100 M en NH_4Cl. pKb = 4,74.

Resolución

El NH_4Cl es una sal que se disocia completamente según:

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

La ecuación indica que se forma 0,100 mol de NH_4^+. Por lo tanto, el sistema está formado por el par ácido conjugado NH_4^+/NH_3, en concentraciones iniciales 0,100 M y 0,200 M respectivamente. Para calcular el cambio de pH, primero debemos conocer el pH inicial, que podemos calcular mediante la ecuación de Henderson.

Solución inicial:

$Cb_i\ (NH_3) = 0{,}200\ M$ $Ca_i\ (NH_4^+) = 0{,}100\ M$

$pKa = 14 - pKb = 14 - 4{,}74 = 9{,}26$

$$pH = pKa + \log \frac{Cb_i}{Ca_i} = 9{,}26 + \log \frac{0{,}2}{0{,}1} = 9{,}56$$

Solución final:

Como el HCl agregado es un ácido fuerte consideramos que se ioniza totalmente:

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

El H_3O^+ formado reacciona con la base NH_3:

$$\begin{array}{ccccccc} H_3O^+ & + & NH_3 & \longrightarrow & H_2O & + & NH_4^+ \\ 1\ mol & & 1mol & & & & 1\ mol \\ 0{,}01\ mol & & 0{,}01\ mol & & & & 0{,}01\ mol \end{array}$$

La estequiometría indica que los 0,01 moles de ácido agregados son consumidos por 0,01 moles de NH_3, y se forman 0,01 moles del ácido conjugado NH_4^+. Por lo tanto, en 1 L de solución, las concentraciones finales de base y ácido conjugado son:

$Cb_f = 0{,}2\ M - 0{,}01\ M = 0{,}19\ M$ y $Ca_f = 0{,}1\ M + 0{,}01\ M = 0{,}11\ M$.

El pH de la solución final es:

Este pequeño cambio de pH, indica que la solución es reguladora.

$$pH_f = pKa + \log \frac{Cb_f}{Ca_f} = 9{,}26 + \log \frac{0{,}19}{0{,}11} = 9{,}50$$

$$\Delta pH = pH_f - pH_i = 9{,}50 - 9{,}56 = \mathbf{-0{,}06}$$

El cambio de pH es negativo porque al agregar un ácido a la solución el pH disminuye.

Cómo elegir un sistema buffer

Antes de utilizar un sistema buffer para regular el pH de una solución, es conveniente plantearse las siguientes preguntas: ¿Cuál es el intervalo de pH en el cual un sistema buffer regula adecuadamente? ¿Qué sistema buffer es el más adecuado para regular el pH de la solución a un valor determinado?

A partir del valor del pKa del ácido de un sistema buffer se puede obtener el intervalo de pH para el cual el sistema tiene capacidad reguladora aceptable. Este rango puede obtenerse teniendo en cuenta que las concentraciones iniciales Ca y Cb del sistema deben ser altas y que la relación entre ellas debe cumplir que $0{,}1 < Cb/Ca < 10$. Así, aplicando la ecuación de Henderson:

Si $Cb/Ca = 0{,}1$ es: $pH = pKa + \log 0{,}1 = pKa - 1$

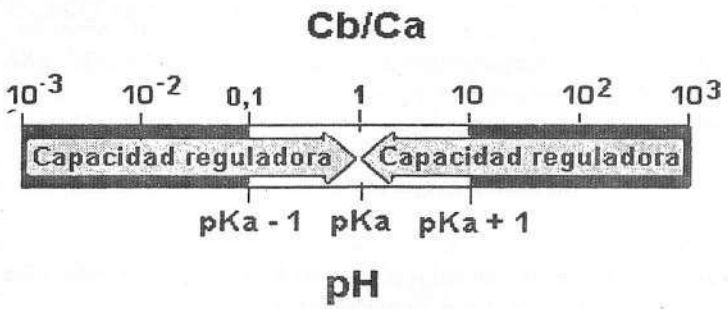
Si $Cb/Ca = 10$ es: $pH = pKa + \log 10 = pKa + 1$

Cada sistema regulador actúa eficientemente en un intervalo de pH determinado, que se encuentra en el entorno de una unidad del valor del pKa del sistema, es decir: $pH = pKa \pm 1$, o bien:

$$\mathbf{pKa - 1 < pH < pKa + 1}$$

Este intervalo de pH es conocido como **intervalo regulador**, fuera del cual la capacidad reguladora disminuye sensiblemente.

En el esquema siguiente, se muestra la variación que experimenta la capacidad reguladora con la relación Cb/Ca que se indica en la escala superior y con los valores de pH en la escala inferior.



La capacidad reguladora aumenta a medida que la relación Cb/Ca se acerca a 1, alcanzando su máximo valor cuando es igual a 1. Es decir, la máxima capacidad reguladora de un sistema buffer se logra cuando el valor del pKa del ácido es igual al valor del pH que se desea regular (pKa = pH). Si Cb/Ca está fuera del intervalo comprendido entre 0,1 y 10, el sistema disminuye considerablemente su capacidad reguladora.

De acuerdo con lo expuesto, la solución buffer que debe utilizarse para regular el pH de una solución debe elegirse de manera tal que el valor del pKa del ácido del buffer esté dentro del entorno de una unidad del pH a regular, es decir, pKa = pH ± 1. Por ejemplo, si se desea regular el pH de una solución al valor 5 debe elegirse un sistema en el que pKa del ácido esté comprendido entre 4 y 6 y en lo posible lo más próximo a 5.

Ejemplo 12.15

Se prepara una solución disolviendo en agua NH_3 ($Kb = 1{,}82 \times 10^{-5}$) y la sal de su ácido conjugado.

a) Escribir la ecuación que indica cómo actúa este sistema para amortiguar el cambio de pH al agregar una pequeña cantidad de base fuerte.
b) Indicar el intervalo regulador

Resolución

Esta es una solución reguladora formada por el par ácido base conjugado NH_4^+/NH_3.

a) El agregado de una base fuerte produce el ion OH^-, que es neutralizado por el ácido NH_4^+:

$$OH^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$$

b) El intervalo regulador está en el entorno del valor del pKa del sistema en más o menos una unidad. Por lo tanto, para determinar este intervalo debemos calcular el pKa del ácido NH_4^+. Como el valor de Kb del NH_3 es $1,82 \times 10^{-5}$, pKb es 4,74 y resulta: pKa (NH_4^+) = 14 – 4,74 = 9,26
Esto significa que este sistema regula en el intervalo de pH 9,26 ± 1. O sea:

El intervalo regulador es **8,26 – 10,26**

Ejemplo 12.16
Dados los siguientes sistemas, formados por un par ácido/base conjugado, seleccionar uno para preparar una solución que regule en medio ácido.
a) HIO/IO^- ($Ka = 3,98 \times 10^{-11}$); b) NH_4^+/NH_3 (pKb = 4,74); c) $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$ ($Kb = 4,20 \times 10^{-10}$).

Resolución
Para comparar los tres sistemas calculamos los valores de pKa:
a) $pKa = -\log 3,98 \times 10^{-11} = 10,4$
b) $pKa = 14 - 4,74 = 9,26$
c) $pKa = 14 - (-\log 4,20 \times 10^{-10}) = 14 - 9,38 = 4,62$

Para que un sistema buffer regule adecuadamente, debe cumplir que: pKa = pH ± 1. De los tres valores obtenidos, el único sistema que regula en medio ácido (pH< 7) es el c), que lo hace entre valores de pH 3,62 y 5,62.

Ejemplo 12.17
Seleccionar uno de los siguientes sistemas formados por un par ácido/base conjugado, para preparar una solución que regule en medio básico.
a) HCN/CN^- ($Ka = 4,80 \times 10^{-10}$); b) $C_5H_5NH^+/C_5H_5N$ (pKb = 8,70); c) HNO_2/NO_2^- ($Kb = 1,96 \times 10^{-11}$).

Resolución
Para que un sistema regule eficientemente en medio básico su valor de pKa debe ser mayor que 7 + 1 = 8
Para determinar el más eficiente debemos calcular los valores de pKa:
a) $pKa = -\log (4,80 \times 10^{-10}) = 9,32$
b) $pKa = 14 - 8,70 = 5,30$
c) $pKa = 14 + \log (1,96 \times 10^{-11}) = 14 - 9,38 = 3,29$

De los tres sistemas analizados, el único que regula en medio básico es el a), que lo hace entre valores de pH 8,32 y 10,32.

Capacidad reguladora

La capacidad reguladora (β) de una solución es una medida de la resistencia al cambio de pH que se produciría por el agregado de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Una solución tiene mayor capacidad reguladora cuanto menor sea el cambio de pH que se produzca por tales agregados.

La capacidad reguladora puede expresarse matemáticamente por:

$$\beta = \frac{\Delta Cb}{\Delta pH} = \frac{-\Delta Ca}{\Delta pH}$$

Como un aumento de la concentración de ácido produce una disminución de pH, para que β sea positivo se coloca el signo – delante de ΔCa.

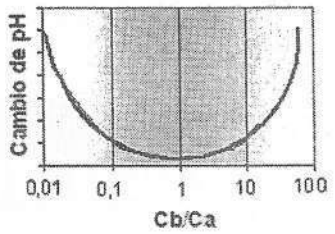
Donde ΔCb y ΔCa son las concentraciones de base y de ácido agregadas. La capacidad reguladora de un sistema buffer puede interpretarse como la concentración de base o de ácido que debe añadirse al sistema, para producir un cambio de pH de una unidad. Cuanto mayor es el valor de β de una solución, mayor es la resistencia que ofrece al cambio de pH y por lo tanto mayor es su capacidad reguladora.

La capacidad reguladora disminuye notablemente si las concentraciones del ácido y/o de su base conjugada son bajas. Hay dos factores que afectan la capacidad reguladora de una solución buffer: la relación entre las concentraciones iniciales del par ácido/base conjugado (Cb/Ca) y la dilución de la solución.

Relación Cb/Ca

Consideremos una serie de soluciones del mismo sistema regulador con distintas relaciones de concentraciones iniciales Cb/Ca. Si a cada una de ellas le agregamos una misma cantidad de la base fuerte NaOH, los cambios de pH que se producen dependen de la relación Cb/Ca.

En la figura adjunta mostramos los cambios de pH en función de la relación Cb/Ca. Podemos observar que el menor cambio de pH se registra para la relación Cb/Ca = 1, o sea cuando Cb = Ca. En otras palabras, cuando las concentraciones del ácido y de la base son iguales, la capacidad reguladora de la solución es máxima.



Cambio del pH en función de la relación Cb/Ca

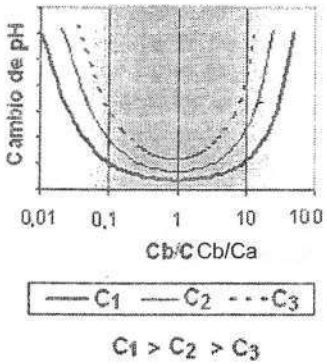
Teniendo en cuenta la ecuación de Henderson, cuando Cb/Ca = 1, resulta pH = pKa. Es decir que un sistema buffer alcanza su máxima capacidad reguladora cuando el pH de la solución es igual a su pKa.

No obstante, de acuerdo con el gráfico, podemos considerar que el sistema tiene una buena capacidad reguladora cuando la relación Cb/Ca, está comprendida entre 0,1 y 10, es decir:

$$0{,}1 < Cb/Ca < 10$$

Dilución

La capacidad reguladora de una solución buffer disminuye notablemente cuando se la diluye. Con el objeto de mostrar el efecto de la dilución sobre la capacidad reguladora de una solución



Cambio del pH con la dilución

buffer, comparemos los cambios de pH que experimenta una serie de soluciones de HAc/Ac^- de concentración total (Ct = Ca + Cb), cuando se les efectúa el mismo agregado de base fuerte. Los resultados obtenidos aparecen en la figura adjunta, en la que podemos observar que aunque Cb/Ca sea igual a uno, cuanto menor es la concentracion total del sistema, mayor es el cambio de pH que se produce. Esto significa que cuanto más diluida es la solución buffer, menor es su capacidad reguladora.

Esto se debe a que cuando la solución es muy diluida, no hay suficiente cantidad de ácido débil en el sistema regulador para consumir la base agregada.

Una propiedad de las soluciones buffer es que el valor de su pH no cambia con una dilución moderada. En efecto, al diluir una solución, las concentraciones del ácido y de su base conjugada disminuyen en la misma proporción. Si tenemos en cuenta que la concentración molar de un soluto en la solución viene dada por la relación:

$C_{ST} = \frac{n_{ST}}{V_{SC}}$, para el par ácido/base conjugado del sistema tenemos :

$Ca = na/V_{sc}$ y $Cb = nb/V_{sc}$. La ecuación de Henderson resulta:

$$pH = pKa + \log \frac{nb/Vsc}{na/Vsc} = pKa + \log \frac{nb}{na}$$

Sin embargo, como hemos explicado, la capacidad reguladora sí varía con la dilución.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

LOS SISTEMAS REGULADORES DE LA SANGRE

El pH normal del plasma sanguíneo medido a temperatura corporal, es aproximadamente 7,40 y se mantiene en valores que están comprendidos dentro de un intervalo muy estrecho de 7,40 ± 0,05. Ligeramente fuera de estos límites, se producen trastornos conocidos como acidosis o alcalosis. Valores de pH por debajo de 7,30 o por encima de 7,50 pueden provocar la muerte. En consecuencia, la vida humana depende de la capacidad que tiene la sangre para mantener el pH dentro de dicho intervalo.

Ahora bien, como resultado del metabolismo celular, el cuerpo humano genera una gran cantidad de sustancias ácidas y alcalinas. Algunas provienen de los alimentos ingeridos y otras de la oxidación completa de hidratos de carbono, proteínas y grasas que producen gran cantidad de dióxido de carbono, que se convierte en parte en ácido carbónico. De no existir algún mecanismo regulador de la acidez, la continua producción de CO_2 haría descender el pH de la sangre a valores incompatibles con la vida. La sangre posee sistemas capaces de regular el pH dentro de los valores mencionados que son de dos tipos: a) sistemas buffer y b) reguladores fisiológicos.

a) Sistemas buffer

Los sistemas buffer más importantes de la sangre son el regulador de bicarbonato, los aminoácidos y las proteínas y el regulador de fosfato.

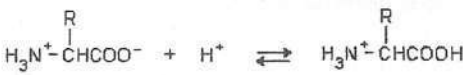
• ***El sistema regulador del bicarbonato***

Es el sistema buffer más importante del plasma sanguíneo. Está formado por dos componentes: el ion bicarbonato (HCO_3^-) y el CO_2 disueltos en el plasma.

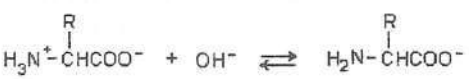
• ***Los aminoácidos y las proteínas***

Los aminoácidos y las proteínas constituyen uno de los amortiguadores más eficientes del organismo gracias a sus elevadas concentraciones, y a que sus valores de pK están próximos a 7,40, que es el valor del pH de la sangre en el que se registra su mayor eficiencia reguladora. La acción reguladora de los aminoácidos y las proteínas se basa en los grupos carboxilo (–COOH) y amino ($–NH_2$) que contienen, los cuales les permiten actuar como ácido y como base. Podemos interpretar este comportamiento, para un aminoácido representado en forma de zwiterion, de la siguiente manera:

Frente a un exceso de iones hidrógeno reacciona el ion carboxilato:



Si hay un exceso de iones hidróxidos reacciona el ion amonio:



Como el CO_2 se difunde rápidamente a través de todas las membranas celulares hacia el interior de las células, el descenso del pH que produce es amortiguado por las proteínas.

La hemoglobina (Hb), es una proteína que se halla en los eritrocitos y es el principal sistema amortiguador proteico. Actúa en su forma aniónica eliminado el exceso de iones H^+, según:

$$Hb^- + H^+ \rightleftarrows H–Hb$$

• ***Sistema regulador de fosfato***

Este sistema está formado por el par ácido–base conjugado $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ y el valor de su pK es 6,80, mucho más próximo al pH de la sangre que el del bicarbonato, razón por la cual debería ser mejor regulador. Sin embargo, su capacidad amortiguadora en la sangre es muy baja e inferior a la del bicarbonato, debido a que su concentración en el plasma sanguíneo es mucho menor que la del bicarbonato. El sistema regulador de fosfato es importante en los líquidos intracelulares y especialmente en los líquidos tubulares de los riñones donde su concentración es mucho mayor.

b) Reguladores fisiológicos

Se basan en la acción fisiológica a nivel pulmonar y renal.

• ***Regulación pulmonar***

Los procesos metabólicos intracelulares producen CO_2 en forma continua, que se difunde desde las células hacia la sangre. Los sistemas amortiguadores de la sangre pueden resultar insuficientes para mantener el pH, si no se produce la eliminación del CO_2 en los pulmones durante la respiración. En efecto, el ácido carbónico presente en el plasma se halla en equilibrio con el CO_2 según:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O$$

El CO_2 formado es transportado por la sangre hacia los pulmones donde se difunde hacia los alvéolos. Los pulmones expulsan el exceso de CO_2 hacia la atmósfera mediante la ventilación pulmonar, desplazando el equilibrio hacia la derecha, por lo que ayudan a disminuir la concentración de ácido carbónico en la sangre y mantener su pH.

• ***Regulación renal***

El pH de la orina oscila entre 4,50 y 8,00 según el estado ácido–base del líquido extracelular. Los riñones controlan el equilibrio ácido–base excretando una orina ácida o básica, que reduce la cantidad de ácido o de base del líquido extracelular y de esta forma se mantiene el pH del plasma.

Como consecuencia del metabolismo celular, el organismo produce gran cantidad de ácidos no volátiles, que no pueden ser eliminados por los pulmones y son excretados por la orina.

Mientras que los pulmones regulan la presión de CO_2 en el plasma, los riñones hacen lo propio con la concentración de bicarbonato en el plasma, evitando su pérdida por la orina, que modificaría el pH.

Dado que el ion bicarbonato es utilizado para neutralizar el exceso de ácidos, la pérdida de bicarbonatos producida en este proceso, es repuesta por el epitelio tubular renal, mediante la reacción de hidratación del CO_2, catalizada por la enzima anhidrasa carbónica:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

El H_2CO_3 formado se ioniza formando el ion bicarbonato que pasa a la sangre y iones hidrógeno que son excretados por la orina:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

EJERCICIOS

Los valores de las constantes de acidez y de basicidad pueden consultarse en las Tablas 12.3 y 12.4.

1_ Escribir la fórmula de la base o del ácido conjugado de las siguientes especies, según corresponda:

a) HAc b) NH_4^+ c) CO_3^{2-} d) C_6H_5COOH
e) C_5H_5N f) HS^- g) $C_6H_5NH_3^+$ h) H_3O^+

2_ Identificar los pares ácido/base conjugados en cada una de las siguientes ecuaciones:

a) $HCN + H_2O \rightleftarrows CN^- + H_3O^+$
b) $HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$
c) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$

3_ Completar las siguientes ecuaciones correspondientes a reacciones ácido–base:

$HAc + H_2O \rightleftarrows$
$CN^- + H_2O \rightleftarrows$
$C_6H_5COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows$
$CH_3NH_3^+ + OH^- \rightleftarrows$

4_ Calcular el pH de las siguientes soluciones:

a) jugo gástrico: $[H_3O^+] = 0{,}0398$ M
b) agua de mar: $[H_3O^+] = 3{,}16 \times 10^{-9}$ M
c) jugo de limón: $[OH^-] = 1{,}58 \times 10^{-12}$ M
d) plasma sanguíneo: $[OH^-] = 2{,}51 \times 10^{-7}$ M
e) ¿Cuál de estas soluciones es la más básica?

5_ Calcular las concentraciones molares de ion oxonio y de ion hidróxido para las siguientes soluciones:

a) leche de magnesia: pH = 10,50
b) lluvia ácida: pH = 5,60
c) jugo de tomate: pOH = 9,90
d) orina: pOH = 8,00

6_ Calcular el pH de las siguientes soluciones:

a) HBr 0,025 M b) KOH 0,025 M c) $Sr(OH)_2$ $1{,}20 \times 10^{-4}$ M

7_ Se dispone de una solución de LiOH cuya $[H_3O^+]$ es $3{,}16 \times 10^{-12}$ M.

a) Escribir las fórmulas de todas las especies presentes en la solución.
b) Calcular el pH de la solución.
c) Calcular la concentración molar de Li^+.

8_ A 50,0 cm^3 de solución de HNO_3 1,26 % m/v, se le agrega agua hasta obtener una solución de pH = 1,50. Calcular:

a) el volumen de agua agregado.
b) la masa de ion NO_3^- disuelta en la solución diluida.

9_ 10,0 cm^3 de una solución de HCl que contiene 35,5 mg de ion Cl^-, se diluyen con 30,0 cm^3 de agua. Calcular el pH de la solución diluida.

10_ Se desea preparar 2000 mL de una solución acuosa de $Ca(OH)_2$ de pH = 13,0.

a) Calcular la masa de base que debe disolverse.

b) Comparar la basicidad de esta solución con la de 4,00 L de solución de NaOH que tiene la misma concentración de iones oxonio.

11_ Se disuelven 8,51 g de $Ba(OH)_2$ en agua hasta obtener 2500 cm^3 de solución. Escribir las fórmulas de todas las especies presentes en la solución, y:

a) Calcular el pH de la solución.

b) Comparar la basicidad de la solución con la de una solución KOH de igual molaridad.

12_ Dadas las siguientes proposiciones indicar si son verdaderas o falsas:

a) 100 cm^3 de solución de HCl 0,100 M tiene mayor pH que 10 cm^3 de solución de HCl 0,100 M.

b) el pH de una solución de NaOH $1{,}00 \times 10^{-8}$ M es 6,00.

c) el pH de una solución de un ácido débil siempre es mayor que el de una solución de un ácido fuerte.

d) si se agrega ion cianuro a una solución de ácido cianhídrico, su pH aumenta.

e) el pH de una solución de un ácido débil es el mismo a distintas temperaturas.

13_ Se disuelven 23,5 g de ácido nitroso (HNO_2) en agua hasta obtener 5000 cm^3 de solución. La concentración del ácido en el equilibrio es $9{,}31 \times 10^{-2}$ M. Calcular:

a) el valor del pKa del ácido nitroso.

b) el pH de la solución.

14_ Calcular la masa de ácido benzoico (C_6H_5COOH) que debe disolverse en agua para obtener 200 cm^3 de solución de pH = 2,60.

15_ Se dispone de una solución de ácido láctico cuyo pH es 2,50. Calcular la concentración molar del ácido en el equilibrio.

16_ Una solución de etilamina tiene el mismo pH que una solución de NaOH 0,012 M. Calcular la molaridad de la solución de etilamina.

17_ Se disuelven 9,30 g de $C_6H_5NH_2$ en agua hasta obtener 2,00 dm^3 de solución.

a) Escribir las fórmulas de las especies iónicas presentes en la solución obtenida.

b) Calcular el pH de la solución.

c) Indicar qué efecto produce sobre el pH el agregado de una pequeña cantidad de la sal $C_6H_5NH_3Cl$ a la solución.

18_ Una solución de metilamina (CH_3NH_2) 0,01 M, se diluye con agua hasta duplicar su volumen. La concentración del ion $CH_3NH_3^+$ en el equilibrio es $1{,}25 \times 10^{-3}$ M.

a) Calcular el valor de la constante de basicidad de la metilamina.

b) Calcular el valor de pKa del ácido conjugado de la metilamina.

c) Calcular el pH de la solución inicial.

d) Si al disminuir la temperatura el pH de la solución disminuye, indicar si el proceso de ionización de la metilamina es endotérmico o exotérmico.

19_ Dadas las siguientes soluciones de igual pH: a) HCOOH ($Ka = 1,70 \times 10^{-4}$); b) HF ($pKa = 3,20$); c) HNO_2 ($pKa = 3,29$):
a) Indicar la solución de mayor molaridad.
b) Calcular la molaridad de la solución de HNO_2 si su pH es 2,74.
c) Calcular el valor del pKb del anión $HCOO^-$.

20_ Indicar si las soluciones acuosas de cada una de las siguientes especies son ácidas, básicas o neutras:
a) KCl b) Na_2CO_3 c) NH_4Br d) S^{2-} e) OH^- f) CH_3NH_3Cl g) NH_4Ac

21_ Se disuelve cierta cantidad de NH_4NO_3 en agua. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas:
a) $pH > 7$ b) $OH^- < H_3O^+$ c) $pOH > pH$ d) $H_3O^+ > 1,00 \times 10^{-7}$.

22_ Se preparan 2000 cm^3 de solución disolviendo 10,7 g de cloruro de amonio en agua. El pH de la solución obtenida es 5,13. Calcular:
a) el valor de Kb del amoníaco.
b) la masa de ion amonio en el equilibrio.

23_ Calcular el pH de una solución de solución de NaF 0,100 M.

24_ Se preparan 2,00 L de solución disolviendo en agua C_6H_5COOH y C_6H_5COONa, de modo que su $[H_3O^+]$ es igual al valor de Ka del C_6H_5COOH. Calcular la masa de sal que se disolvió sabiendo que la concentración inicial del ácido es 0,100 M.

25_ Se dispone de una solución reguladora de pH 1,55 formada por ácido pirúvico y la sal sódica de su base conjugada. Calcular la relación entre las concentraciones del ácido y de su base conjugada en la solución.

26_ Se prepara una solución reguladora disolviendo en agua NH_4Cl y NH_3. Calcular el pH de la solución sabiendo que la relación entre sus concentraciones molares es 0,500.

27_ Una solución acuosa 0,500 M en ácido propanoico y 0,750 M en propanoato de sodio, se diluye con agua hasta duplicar su volumen.
a) Calcular el pH de la solución obtenida.
b) Escribir la ecuación que indica cómo actúa el sistema para amortiguar el cambio de pH si se agrega una pequeña cantidad de base fuerte.
c) Indicar el intervalo regulador.

28_ Se tiene 1,00 L de una solución reguladora A y 1,00 L de otra solución reguladora B, de igual pH. Se agrega a ambas soluciones la misma cantidad de HCl. El pH final de la solución A es menor que el pH final de la solución B:
a) Indicar cuál de las dos soluciones experimenta menor cambio de pH.
b) Calcular el pH de la solución A, sabiendo que la cantidad inicial del ácido de la solución B ($pKa = 4,85$), es la mitad que la de su base conjugada.

29_ Se desea preparar una solución reguladora de pH 7,62 y se dispone de 500 cm^3 de una solución de NaClO 0,644 M. Calcular:
a) la cantidad de HClO que debe agregarse.
b) la variación de pH que se produce al agregar a la solución final 10,0 cm^3 de una solución de NaOH 0,500 M.

30_ 100 cm^3 de una solución acuosa 0,360 M en $C_6H_5NH_2$ y 0,150 M en $C_6H_5NH_3Cl$ se diluyen con agua hasta duplicar su volumen.
a) Escribir la ecuación de ionización de la base.
b) Calcular el pH de la solución resultante.
c) Calcular el pH de la solución que se obtiene por agregado de 10,0 milimol de NaOH a 1,00 dm^3 de la solución original.

31_ Indicar en qué intervalo de pH la solución reguladora formada por HCO_3^-/ CO_3^{2-} regula eficientemente.

32_ Se dispone de 2,00 L de cada una de las siguientes soluciones acuosas
A) NaCN 0,100 M; B) $Ba(OH)_2$ de pH = 13,00; C) NH_3 0,100 M; D) HCl 0,05 M.
a) Ordenar las soluciones A), B) y C según sus basicidades crecientes.
b) Calcular el pH de la solución A.
c) Calcular la masa de Ba^{2+} disuelta en la solución que se obtiene al agregar 1 L de agua a la solución B).
d) Calcular el pH de la solución que resulta de mezclar las soluciones A) y D).

33_ Se preparan 100 cm^3 de solución disolviendo en agua 0,0100 mol de ácido benzoico (C_6H_5COOH) y 0,0100 mol de benzoato de sodio, obteniendo una solución de pH = 4,20. Calcular:
a) el valor de la constante de acidez del ácido benzoico.
b) la variación de pH que se produce cuando se agrega 1,00 milimol de HCl a la solución, sin cambio de volumen.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

4_ a) 1,40 b) 8,50 c) 2,20 d) 7,40

5_ a) $3,16 \times 10^{-11}$ M y $3,16 \times 10^{-4}$ M
b) $2,51 \times 10^{-6}$ M y $3,98 \times 10^{-9}$ M
c) $7,94 \times 10^{-5}$ M y $1,26 \times 10^{-10}$ M
d) $1,00 \times 10^{-6}$ M y $1,00 \times 10^{-8}$ M

6_ a) 1,60 b) 12,40 c) 10,38

7_ b) 11,50 c) $3,16 \times 10^{-3}$ M

8_ a) 266 cm^3 b) 0,620 g

9_ 1,60

10_ a) 7,40 g b) es igual

11_ a) 12,6 b) mayor

13_ a) 3,29 b) 2,16

14_ 2,50 g

15_ 0,0119 M

16_ 0,320 M

17_ a) $C_6H_5NH_3^+$, H_3O^+ y OH^- b) 8,66 c) disminuye

18_ a) $4,20 \times 10^{-4}$ b) 10,62 c) 11,27 d) endotérmico

19_ a) HCOOH b) $8,28 \times 10^{-3}$ M c) 10,23

22_ a) $1,82 \times 10^{-5}$ b) 3,60 g

23_ 8,10

24_ 28,8 g

25_ 10

26_ 9,56

27_ a) 5,03 c) 3,85 - 5,85

28_ b) 5,15

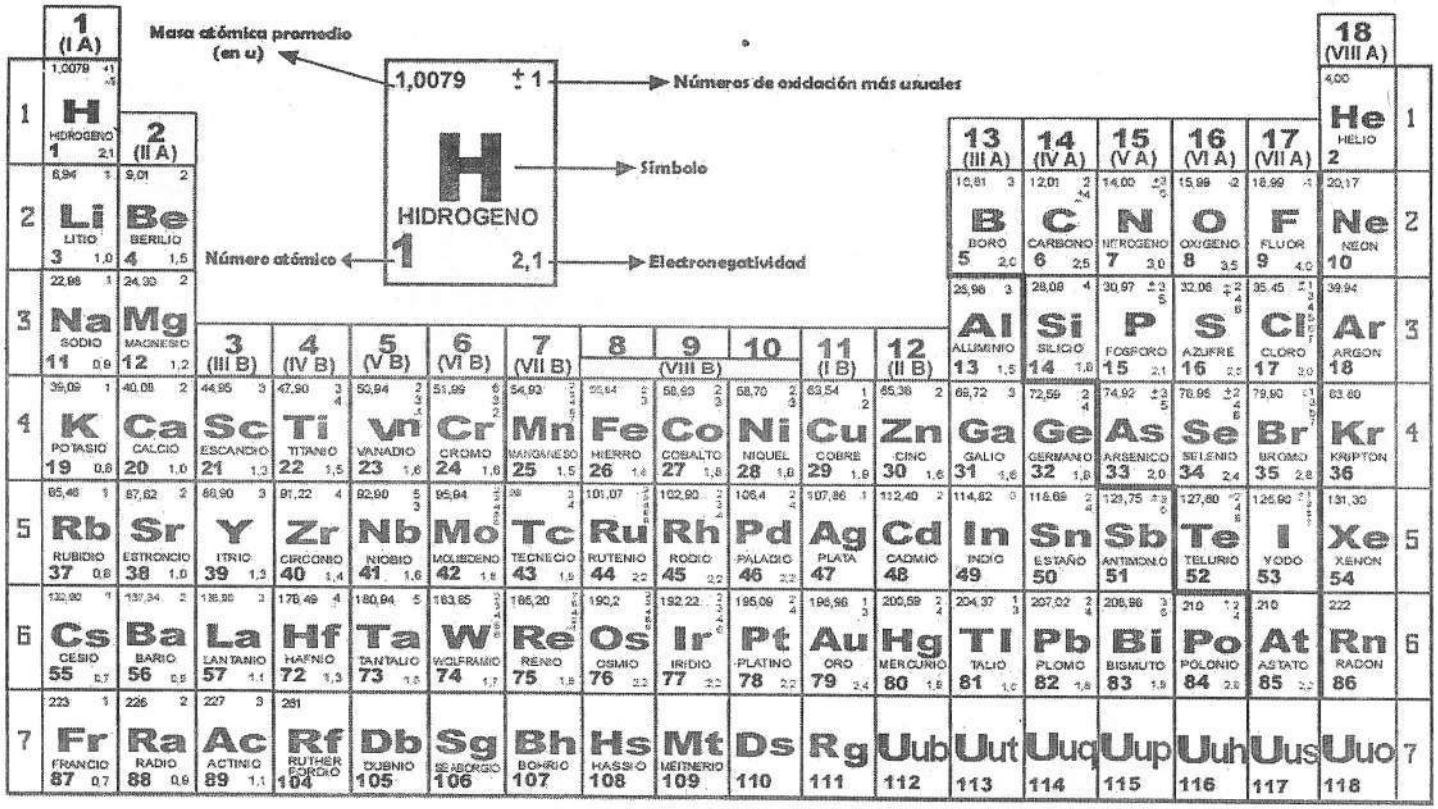
29_ a) 0,250 b) 0,0154

30_ b) 5,00 c) 5,04

32_ b) 11,16 c) 13,7 g d) 9,32

33_ a) $6,31 \times 10^{-5}$ b) - 0,087

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS



El diseño básico de esta tabla es gentileza del Lic. Guillermo Becco

Apéndice 2

Unidades para la constante de los gases

En este apéndice veremos cómo la constante de los gases R puede expresarse en unidades J/K · mol. El primer paso es derivar una relación entre atm y pascal. Comenzamos con

$$\begin{aligned}\text{presión} &= \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{masa} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{volumen} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \text{longitud} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}\end{aligned}$$

Por definición, la atmósfera estándar es la presión que una columna de mercurio, de exactamente 76 cm de altura y con una densidad de 13.5951 g/cm^3, ejerce en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es de 980.665 cm/s^2. No obstante, para expresar la presión en N/m^2 es necesario escribir

$$\begin{aligned}\text{densidad de mercurio} &= 1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \\ \text{aceleración debida a la gravedad} &= 9.80665 \text{ m/s}^2\end{aligned}$$

La atmósfera estándar está dada por

$$\begin{aligned}1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m Hg})(1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101\,325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101\,325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101\,325 \text{ Pa}\end{aligned}$$

De la sección 5.4 vemos que la constante de los gases R está dada por 0.082057 L · atm/K · mol. Mediante los factores de conversión se tiene

$$\begin{aligned}1 \text{ L} &= 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ atm} &= 101\,325 \text{ N/m}^2\end{aligned}$$

escribimos

$$\begin{aligned}R &= \left(0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{101\,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right) \\ &= 8.314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101\,325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101.3 \text{ N m} \\ &= 101.3 \text{ J}\end{aligned}$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Apéndice 3

Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C*

Sustancias inorgánicas

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Ag(s)$	0	0	42.7
$Ag^+(ac)$	105.9	77.1	73.9
$AgCl(s)$	−127.0	−109.7	96.1
$AgBr(s)$	−99.5	−95.9	107.1
$AgI(s)$	−62.4	−66.3	114.2
$AgNO_3(s)$	−123.1	−32.2	140.9
$Al(s)$	0	0	28.3
$Al^{3+}(ac)$	−524.7	−481.2	−313.38
$AlCl_3(s)$	−705.6	−630.0	109.3
$Al_2O_3(s)$	−1 669.8	−1 576.4	50.99
$As(s)$	0	0	35.15
$AsO_4^{3-}(ac)$	−870.3	−635.97	−144.77
$AsH_3(g)$	171.5		
$H_3AsO_4(s)$	−900.4		
$Au(s)$	0	0	47.7
$Au_2O_3(s)$	80.8	163.2	125.5
$AuCl(s)$	−35.2		
$AuCl_3(s)$	−118.4		
$B(s)$	0	0	6.5
$B_2O_3(s)$	−1 263.6	−1 184.1	54.0
$H_3BO_3(s)$	−1 087.9	−963.16	89.58
$H_3BO_3(ac)$	−1 067.8	−963.3	159.8
$Ba(s)$	0	0	66.9
$Ba^{2+}(ac)$	−538.4	−560.66	12.55
$BaO(s)$	−558.2	−528.4	70.3
$BaCl_2(s)$	−860.1	−810.66	125.5
$BaSO_4(s)$	−1 464.4	−1 353.1	132.2
$BaCO_3(s)$	−1 218.8	−1 138.9	112.1
$Be(s)$	0	0	9.5
$BeO(s)$	−610.9	−581.58	14.1
$Br_2(l)$	0	0	152.3
$Br_2(g)$	30.91	3.11	245.3
$Br^-(ac)$	−120.9	−102.8	80.7
$HBr(g)$	−36.2	−53.2	198.48
C(grafito)	0	0	5.69
C(diamante)	1.90	2.87	2.4
$CO(g)$	−110.5	−137.3	197.9
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CO_2(ac)$	−412.9	−386.2	121.3

* Las cantidades termodinámicas de los iones están basadas en los estados de referencia: $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, $\Delta G_f^\circ[H^+(ac)] = 0$ y $S^\circ[H^+(ac)] = 0$ (vea la página 782).

(continúa)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$CO_3^{2-}(ac)$	−676.3	−528.1	−53.1
$HCO_3^-(ac)$	−691.1	−587.1	94.98
$H_2CO_3(ac)$	−699.7	−623.2	187.4
$CS_2(g)$	115.3	65.1	237.8
$CS_2(l)$	87.3	63.6	151.0
$HCN(ac)$	105.4	112.1	128.9
$CN^-(ac)$	151.0	165.69	117.99
$(NH_2)_2CO(s)$	−333.19	−197.15	104.6
$(NH_2)_2CO(ac)$	−319.2	−203.84	173.85
$Ca(s)$	0	0	41.6
$Ca^{2+}(ac)$	−542.96	−553.0	−55.2
$CaO(s)$	−635.6	−604.2	39.8
$Ca(OH)_2(s)$	−986.6	−896.8	83.4
$CaF_2(s)$	−1 214.6	−1 161.9	68.87
$CaCl_2(s)$	−794.96	−750.19	113.8
$CaSO_4(s)$	−1 432.69	−1 320.3	106.69
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	−1 128.8	92.9
$Cd(s)$	0	0	51.46
$Cd^{2+}(ac)$	−72.38	−77.7	−61.09
$CdO(s)$	−254.6	−225.06	54.8
$CdCl_2(s)$	−389.1	−342.59	118.4
$CdSO_4(s)$	−926.17	−820.2	137.2
$Cl_2(g)$	0	0	223.0
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$HCl(g)$	−92.3	−95.27	187.0
$Co(s)$	0	0	28.45
$Co^{2+}(ac)$	−67.36	−51.46	155.2
$CoO(s)$	−239.3	−213.38	43.9
$Cr(s)$	0	0	23.77
$Cr^{2+}(ac)$	−138.9		
$Cr_2O_3(s)$	−1 128.4	−1 046.8	81.17
$CrO_4^{2-}(ac)$	−863.16	−706.26	38.49
$Cr_2O_7^{2-}(ac)$	−1 460.6	−1 257.29	213.8
$Cs(s)$	0	0	82.8
$Cs^+(ac)$	−247.69	−282.0	133.05
$Cu(s)$	0	0	33.3
$Cu^+(ac)$	51.88	50.2	−26.4
$Cu^{2+}(ac)$	64.39	64.98	−99.6
$CuO(s)$	−155.2	−127.2	43.5
$Cu_2O(s)$	−166.69	−146.36	100.8
$CuCl(s)$	−134.7	−118.8	91.6
$CuCl_2(s)$	−205.85	?	?
$CuS(s)$	−48.5	−49.0	66.5
$CuSO_4(s)$	−769.86	−661.9	113.39
$F_2(g)$	0	0	203.34
$F^-(ac)$	−329.1	−276.48	−9.6
$HF(g)$	−271.6	−270.7	173.5
$Fe(s)$	0	0	27.2

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.9	−113.39
$Fe^{3+}(ac)$	−47.7	−10.5	−293.3
$FeCl_3(s)$	−400	−334	142.3
$FeO(s)$	−272.0	−255.2	60.8
$Fe_2O_3(s)$	−822.2	−741.0	90.0
$Fe(OH)_2(s)$	−568.19	−483.55	79.5
$Fe(OH)_3(s)$	−824.25	?	?
$H(g)$	218.2	203.2	114.6
$H_2(g)$	0	0	131.0
$H^+(ac)$	0	0	0
$OH^-(ac)$	−229.94	−157.30	−10.5
$H_2O(l)$	−285.8	−237.2	69.9
$H_2O(g)$	−241.8	−228.6	188.7
$H_2O_2(l)$	−187.6	−118.1	?
$Hg(l)$	0	0	77.4
$Hg^{2+}(ac)$		−164.38	
$HgO(s)$	−90.7	−58.5	72.0
$HgCl_2(s)$	−230.1		
$Hg_2Cl_2(s)$	−264.9	−210.66	196.2
$HgS(s)$	−58.16	−48.8	77.8
$HgSO_4(s)$	−704.17		
$Hg_2SO_4(s)$	−741.99	−623.92	200.75
$I_2(s)$	0	0	116.7
$I_2(g)$	62.25	19.37	260.6
$I(g)$	106.6	70.16	180.7
$I^-(ac)$	−55.9	−51.67	109.37
$HI(g)$	25.9	1.30	206.3
$K(s)$	0	0	63.6
$K^+(ac)$	−251.2	−282.28	102.5
$KOH(s)$	−425.85		
$KCl(s)$	−435.87	−408.3	82.68
$KClO_3(s)$	−391.20	−289.9	142.97
$KClO_4(s)$	−433.46	−304.18	151.0
$KBr(s)$	−392.17	−379.2	96.4
$KI(s)$	−327.65	−322.29	104.35
$KNO_3(s)$	−492.7	−393.1	132.9
$Li(s)$	0	0	28.0
$Li^+(ac)$	−278.46	−293.8	14.2
$Li_2O(s)$	−595.8	?	?
$LiOH(s)$	−487.2	−443.9	50.2
$Mg(s)$	0	0	32.5
$Mg^{2+}(ac)$	−461.96	−456.0	−117.99
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.78
$Mg(OH)_2(s)$	−924.66	−833.75	63.1
$MgCl_2(s)$	−641.8	−592.3	89.5
$MgSO_4(s)$	−1 278.2	−1 173.6	91.6
$MgCO_3(s)$	−1 112.9	−1 029.3	65.69
$Mn(s)$	0	0	31.76

(*continúa*)

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Mn^{2+}(ac)$	−218.8	−223.4	−83.68
$MnO_2(s)$	−520.9	−466.1	53.1
$N_2(g)$	0	0	191.5
$N_3^-(ac)$	245.18	?	?
$NH_3(g)$	−46.3	−16.6	193.0
$NH_4^+(ac)$	−132.80	−79.5	112.8
$NH_4Cl(s)$	−315.39	−203.89	94.56
$NH_4NO_3(s)$	−365.6	−184.0	151
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.5	111.3
$N_2H_4(l)$	50.4		
$NO(g)$	90.4	86.7	210.6
$NO_2(g)$	33.85	51.8	240.46
$N_2O_4(g)$	9.66	98.29	304.3
$N_2O(g)$	81.56	103.6	219.99
$HNO_2(ac)$	−118.8	−53.6	
$HNO_3(l)$	−173.2	−79.9	155.6
$NO_3^-(ac)$	−206.57	−110.5	146.4
$Na(s)$	0	0	51.05
$Na^+(ac)$	−239.66	−261.87	60.25
$Na_2O(s)$	−415.9	−376.56	72.8
$NaCl(s)$	−411.0	−384.0	72.38
$NaI(s)$	−288.0		
$Na_2SO_4(s)$	−1 384.49	−1 266.8	149.49
$NaNO_3(s)$	−466.68	−365.89	116.3
$Na_2CO_3(s)$	−1 130.9	−1 047.67	135.98
$NaHCO_3(s)$	−947.68	−851.86	102.09
$Ni(s)$	0	0	30.1
$Ni^{2+}(ac)$	−64.0	−46.4	−159.4
$NiO(s)$	−244.35	−216.3	38.58
$Ni(OH)_2(s)$	−538.06	−453.1	79.5
$O(g)$	249.4	230.1	160.95
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(ac)$	−12.09	16.3	110.88
$O_3(g)$	142.2	163.4	237.6
P(blanco)	0	0	44.0
P(rojo)	−18.4	13.8	29.3
$PO_4^{3-}(ac)$	−1 284.07	−1 025.59	−217.57
$P_4O_{10}(s)$	−3 012.48		
$PH_3(g)$	9.25	18.2	210.0
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1 298.7	−1 094.1	−35.98
$H_2PO_4^-(ac)$	−1 302.48	−1 135.1	89.1
$Pb(s)$	0	0	64.89
$Pb^{2+}(ac)$	1.6	−24.3	21.3
$PbO(s)$	−217.86	−188.49	69.45
$PbO_2(s)$	−276.65	−218.99	76.57
$PbCl_2(s)$	−359.2	−313.97	136.4
$PbS(s)$	−94.3	−92.68	91.2
$PbSO_4(s)$	−918.4	−811.2	147.28

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Pt(*s*)	0	0	41.84
$PtCl_4^{2-}(ac)$	−516.3	−384.5	175.7
Rb(*s*)	0	0	69.45
$Rb^+(ac)$	−246.4	−282.2	124.27
S(rómbico)	0	0	31.88
S(monoclínico)	0.30	0.10	32.55
$SO_2(g)$	−296.4	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_3^{2-}(ac)$	−624.25	−497.06	43.5
$SO_4^{2-}(ac)$	−907.5	−741.99	17.15
$H_2S(g)$	−20.15	−33.0	205.64
$HSO_3^-(ac)$	−627.98	−527.3	132.38
$HSO_4^-(ac)$	−885.75	−752.87	126.86
$H_2SO_4(l)$	−811.3	?	?
$SF_6(g)$	−1 096.2	?	?
Si(*s*)	0	0	18.70
$SiO_2(s)$	−859.3	−805.0	41.84
Sr(*s*)	0	0	54.39
$Sr^{2+}(ac)$	−545.5	−557.3	−39.33
$SrCl_2(s)$	−828.4	−781.15	117.15
$SrSO_4(s)$	−1 444.74	−1 334.28	121.75
$SrCO_3(s)$	−1 218.38	−1 137.6	97.07
Zn(*s*)	0	0	41.6
$Zn^{2+}(ac)$	−152.4	−147.2	−106.48
ZnO(*s*)	−348.0	−318.2	43.9
$ZnCl_2(s)$	−415.89	−369.26	108.37
ZnS(*s*)	−202.9	−198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−978.6	−871.6	124.7

Sustancias orgánicas

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Acetaldehído (*g*)	CH_3CHO	−166.35	−139.08	264.2
Acetileno (*g*)	C_2H_2	226.6	209.2	200.8
Acetona (*l*)	CH_3COCH_3	−246.8	−153.55	198.7
Ácido acético (*l*)	CH_3COOH	−484.2	−389.45	159.8
Ácido fórmico (*l*)	HCOOH	−409.2	−346.0	129.0
Benceno (*l*)	C_6H_6	49.04	124.5	172.8
Butano (*g*)	C_4H_{10}	−124.7	−15.7	310.0
Etano (*g*)	C_2H_6	−84.7	−32.89	229.5
Etanol (*l*)	C_2H_50H	−276.98	−174.18	161.0
Etanol (*g*)	C_2H_50H	−235.1	−168.5	282.7
Etileno (*g*)	C_2H_4	52.3	68.1	219.5
Glucosa (*g*)	$C_6H_{12}0_6$	−1 274.5	−910.56	212.1
Metano (*g*)	CH_4	−74.85	−50.8	186.2
Metanol (*l*)	CH_3OH	−238.7	−166.3	126.8
Propano (*g*)	C_3H_8	−103.9	−23.5	269.9
Sacarosa (*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−2 221.7	−1 544.3	360.2

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Apéndice 4

Operaciones matemáticas

Logaritmos

Logaritmos comunes

El concepto de logaritmo es una extensión del concepto de exponentes, el cual analizamos en el capítulo 1. El logaritmo *común*, o base-10 de cualquier número, es la potencia a la cual 10 debe elevarse para igualar el número. Los siguientes ejemplos ilustran esta relación:

Logaritmo	Exponente
$\log\ 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log\ 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log\ 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log\ 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0.1$
$\log\ 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0.01$

En cada caso, el logaritmo del número se puede obtener mediante análisis.

Debido a que los logaritmos de los números son exponentes, tienen las mismas propiedades que éstos. Así se tiene que

Logaritmo	Exponente
$\log\ AB = \log\ A + \log\ B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \dfrac{A}{B} = \log A - \log B$	$\dfrac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Además, $\log\ A^n = n\ \log\ A$.

Ahora suponga que se desea encontrar el logaritmo común de 6.7×10^{-4}. En la mayor parte de las calculadoras electrónicas, el número se ingresa primero y después se presiona la tecla log. Esta operación da el siguiente resultado

$$\log\ 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$$

Observe que hay tantos dígitos *después* del punto decimal como cifras significativas en el número original. El número original tiene dos cifras significativas y el "17" en −3.17 implica que el log tiene dos cifras significativas. El "3" en −3.17 sólo sirve para localizar el punto decimal en el número 6.7×10^{-4}. Otros ejemplos son

Número	Logaritmo común
62	1.79
0.872	−0.0595
1.0×10^{-7}	−7.00

Algunas veces (como en el caso de los cálculos del pH) es necesario obtener el número cuyo logaritmo se conoce. Este procedimiento se define como la extracción del antilogaritmo; esto simplemente es lo contrario a obtener el logaritmo de un número. Suponga que en determinado cálculo se tiene que pH = 1.46 y se pide que se calcule $[H^+]$. Con base en la definición del pH (pH = −log $[H^+]$) se puede escribir

$$[H^+] = 10^{-1.46}$$

Muchas calculadoras tienen una tecla $\log^{-1}$ o INV log para obtener los antilogaritmos. Otras calculadoras tienen una tecla 10^x o y^x (donde x corresponde a −1.46 en este ejemplo y y es 10 para el logaritmo base-10). Por lo tanto, se tiene que $[H^+] = 0.035\ M$.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Logaritmos naturales

Los logaritmos cuya base es e en lugar de 10 se conocen como logaritmos naturales (designados por ln o $\log_e$); e es igual a 2.7183. La relación entre logaritmos comunes y logaritmos naturales es la siguiente:

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 & 10^1 &= 10 \\ \ln 10 &= 2.303 & e^{2.303} &= 10 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Por ejemplo, para encontrar el logaritmo natural de 2.27, primero ingresamos el número en la calculadora electrónica y después se presiona la tecla ln para obtener

$$\ln 2.27 = 0.820$$

Si no se tiene la tecla ln, se puede hacer lo siguiente:

$$\begin{aligned} 2.303 \log 2.27 &= 2.303 \times 0.356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

Algunas veces se conoce el logaritmo natural y se pide que se encuentre el número que representa. Por ejemplo,

$$\ln x = 59.7$$

En muchas calculadoras, simplemente ingresamos el número y presionamos la tecla e:

$$x = e^{59.7} = 8 \times 10^{25}$$

La ecuación cuadrática

La ecuación cuadrática tiene la siguiente forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Si se conocen los coeficientes a, b y c, entonces x estará dada por

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Suponga que se tiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

Para encontrar el valor de x, se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Por lo tanto,

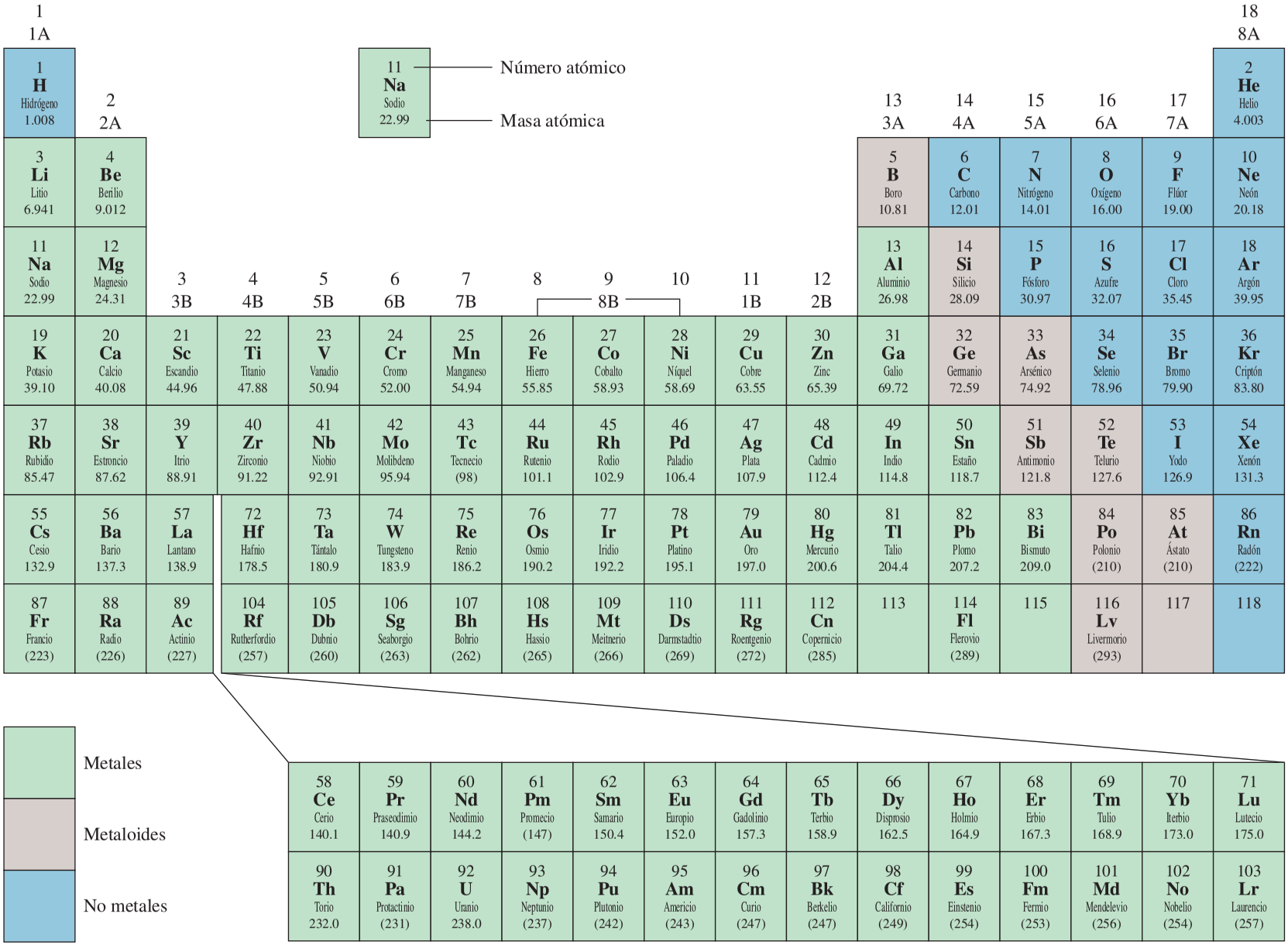
$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

y

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.



La designación del grupo 1-18 ha sido recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) pero aún no está en uso. En este texto se utiliza la notación estadounidense estándar para los grupos (1A-8A y 1B-8B). No se han asignado nombres para los elementos 113, 115, 117 y 118. En 2011 la IUPAC revisó las masas atómicas de algunos elementos. Los cambios son menores y éstos no se adoptan en la presente edición de este texto.

Lista de elementos con sus símbolos y masas atómicas*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica†
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.8
Argón	Ar	18	39.95
Arsénico	As	33	74.92
Ástato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.07
Bario	Ba	56	137.3
Berilio	Be	4	9.012
Berkelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	209.0
Bohrio	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.90
Cadmio	Cd	48	112.4
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(249)
Carbono	C	6	12.01
Cerio	Ce	58	140.1
Cesio	Cs	55	132.9
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.93
Cobre	Cu	29	63.55
Copernicio	Cn	112	(285)
Criptón	Kr	36	83.80
Cromo	Cr	24	52.00
Curio	Cm	96	(247)
Darmstadtio	Ds	110	(269)
Disprosio	Dy	66	162.5
Dubnio	Db	105	(260)
Einstenio	Es	99	(254)
Erbio	Er	68	167.3
Escandio	Sc	21	44.96
Estaño	Sn	50	118.7
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	152.0
Fermio	Fm	100	(253)
Flerovio	Fl	114	(289)
Flúor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.3
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.59
Hafnio	Hf	72	178.5
Hassio	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4.003
Hidrógeno	H	1	1.008
Hierro	Fe	26	55.85
Holmio	Ho	67	164.9
Indio	In	49	114.8
Iridio	Ir	77	192.2
Iterbio	Yb	70	173.0
Itrio	Y	39	88.91
Lantano	La	57	138.9
Laurencio	Lr	103	(257)
Litio	Li	3	6.941
Livermorio	Lv	116	(293)
Lutecio	Lu	71	175.0
Magnesio	Mg	12	24.31
Manganeso	Mn	25	54.94
Meitnerio	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(256)
Mercurio	Hg	80	200.6
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.2
Neón	Ne	10	20.18
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.91
Níquel	Ni	28	58.69
Nitrógeno	N	7	14.01
Nobelio	No	102	(253)
Oro	Au	79	197.0
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	16.00
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.9
Platino	Pt	78	195.1
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(242)
Polonio	Po	84	(210)
Potasio	K	19	39.10
Praseodimio	Pr	59	140.9
Proactinio	Pa	91	(231)
Prometio	Pm	61	(147)
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.2
Rodio	Rh	45	102.9
Roentgenio	Rg	111	(272)
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.1
Ruterfordio	Rf	104	(257)
Samario	Sm	62	150.4
Seaborgio	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.99
Talio	Tl	81	204.4
Tántalo	Ta	73	180.9
Tecnecio	Tc	43	(99)
Telurio	Te	52	127.6
Terbio	Tb	65	158.9
Titanio	Ti	22	47.88
Torio	Th	90	232.0
Tulio	Tm	69	168.9
Tungsteno	W	74	183.9
Uranio	U	92	238.0
Vanadio	V	23	50.94
Xenón	Xe	54	131.3
Yodo	I	53	126.9
Zinc	Zn	30	65.39
Zirconio	Zr	40	91.22

* Todas las masas atómicas tienen cuatro cifras significativas. Estos valores son los que recomienda el Comité para la Enseñanza de la Química de la International Union of Pure and Applied Chemistry.

† Los valores aproximados de las masas atómicas se señalan entre paréntesis.

Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.

Constantes fundamentales

Carga electrónica (e)	$1.60217653 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday (F)	96 485.3383 C/mol e^-
Constante de los gases (R)	8.314472 J/K · mol (0.082057 L · atm/K · mol)
Constante de Planck (h)	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J · s
Constante de Rydberg (R_H)	2.179872×10^{-18} J
Masa de electrones	$9.1093826 \times 10^{-28}$ g
Masa de neutrones	$1.67492728 \times 10^{-24}$ g
Masa de protones	1.672621×10^{-24} g
Número de Avogadro	6.0221415×10^{23}
Velocidad de la luz en el vacío	2.99792458×10^{8} m/s

Factores de conversión útiles y relaciones

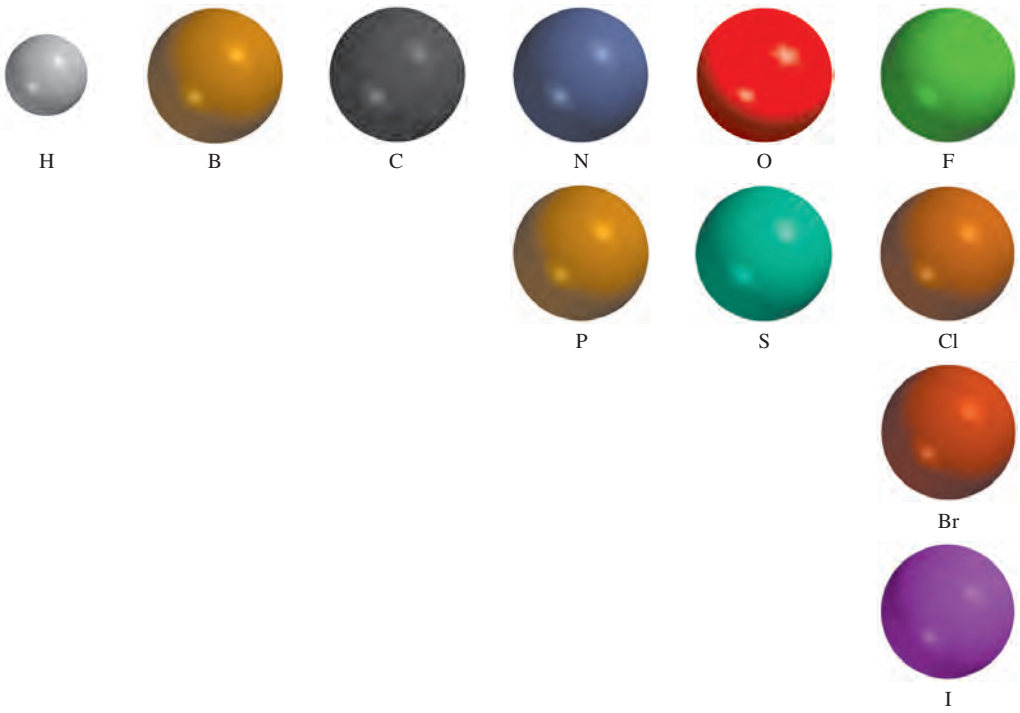
1 lb = 453.6 g
1 gal = 3.785 L = 4 cuartos
1 in = 2.54 cm (exactamente)
1 mi = 1.609 km
1 km = 0.6215 mi
1 pm = 1×10^{-12} m = 1×10^{-10} cm
1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101 325 N/m^2 = 101 325 Pa
1 cal = 4.184 J (exactamente)
1 L atm = 101.325 J
1 J = 1 C × 1 V

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$$

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$$

$$?K = (°C + 273.15°C)\left(\frac{1\ K}{1°C}\right)$$

Códigos de color para modelos moleculares



Copyright © 2017. McGraw-Hill España. All rights reserved.